

ELINTON LUIZ LEGUENZA

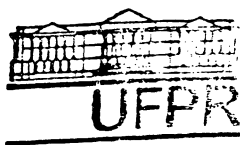
**INFLUÊNCIA DO NEGRO DE CARBONO
(CARBON BLACK) NAS PROPRIEDADES
DIELÉTRICAS DO POLIETILENO
ENVELHECIDO SOB RADIAÇÃO UV**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-
Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Paulo C. N. Scarpa.

CURITIBA

1999



Ministério da Educação e do Desporto
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação em Física

ATA DA DISSERTAÇÃO DE TESE DE MESTRADO
ELINTON LUIZ LEGUENZA

TÍTULO DA TESE: "INFLUÊNCIA DO NEGRO DE CARBONO (CARBON BLACK) NAS
PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO POLIETILENO ENVELHECIDO SOB RADIAÇÃO
UV"

Em sessão pública de Dissertação de Tese, iniciada às nove horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 01 de março de 1999.

Banca Examinadora:

Prof. Paulo Cesar do Nascimento Scarpa
Orientador/Presidente

Prof. Adhemar Ruvoilo Filho
DQUFSCar

Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen
DF/UFPR

Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Wilson e Angelina.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Paulo C. N. Scarpa pela dedicação e orientação segura durante o desenvolvimento de todo o trabalho.

Ao Dr. Dilip K. Das-Gupta pelas suas importantes sugestões dadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Renê Robert pelos conhecimentos transmitidos no dia a dia, e particularmente, no início deste trabalho com relação as técnicas de alto vácuo.

A Marilda Munaro e Dr. Gabriel P. de Souza, pela ajuda na confecção das fotos que fazem parte deste trabalho.

Ao Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento (LAC-Copel/UFPR) pela utilização das instalações, assim como dos equipamentos.

A Union Carbide, pelo fornecimento dos filmes de polietileno.

Aos pesquisadores e funcionários do Laboratório de Materiais do LAC-Copel/UFPR pelo apoio nos ensaios de laboratório.

Aos professores do curso de pós-graduação em Física da UFPR pelos ensinamentos oferecidos.

Aos colegas e funcionários do curso de pós-graduação em Física da UFPR pelo apoio e amizade e a todos que de uma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Em especial, a minha noiva Audrey, pelo carinho, compreensão e paciência, sempre presentes nos momentos difíceis e em alguns finais de semana ensolarados sacrificados.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	01
II. PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLIETILENO.....	04
2.1 INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS.....	04
2.2 O POLIETILENO.....	11
2.3 MECANISMOS DE ENVELHECIMENTO.....	13
III. POLARIZAÇÃO DIELÉTRICA.....	15
3.1 RESPOSTA DIELÉTRICA SOB CAMPO ELÉTRICO ESTÁTICO.....	15
3.2 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA.....	17
3.3 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO.....	35
IV. EXPERIMENTAL.....	39
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E ENVELHECIMENTO.....	39
4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	41
4.2.1 MASSA, RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA.....	41
4.2.2 CÂMARA DE AÇO PARA MEDIDAS DIELÉTRICAS.....	42
4.2.3 CAPACITÂNCIA E CONDUTÂNCIA.....	42
4.2.4 CORRENTES DE CARGA E DESCARGA.....	43
4.2.5 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA.....	44
4.2.6 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.....	46
4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	48
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 CORRENTES DE CARGA E DESCARGA.....	50
5.2 ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA.....	56
5.3 RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA.....	74
5.4 PERDA DE MASSA.....	74

5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	78
5.6 ANÁLISE TÉRMICA.....	81
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	86
5.8 DISCUSSÃO.FINAL.....	92
VI. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	97
6.1 CONCLUSÕES.....	97
6.2 TRABALHOS FUTUROS.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

LISTA DE SÍMBOLOS

- A - área
- α - parâmetro ajustável
- β - parâmetro ajustável
- C - capacitância
- C_o - capacitância geométrica
- C - átomo de carbono
- C_∞ - capacitância para frequências elevadas
- χ - susceptibilidade
- χ' - parte real da susceptibilidade
- χ'' - parte imaginária da susceptibilidade
- D - indução dielétrica
- d - espessura da amostra
- Δ - parâmetro ajustável
- δ - ângulo de fase
- E - campo elétrico
- ϵ_0 - permissividade no vácuo
- ϵ_s - permissividade estática
- ϵ_∞ - permissividade em altas frequências
- ϵ' - parte real da permissividade
- ϵ'' - parte imaginária da permissividade
- f - frequência de Hamon
- ${}_2F_1$ - função hipergeométrica gaussiana
- ϕ - função resposta dielétrica
- f_i - fração de cadeias de comprimento n_i
- $f(\tau)$ - função distribuição de tempos de relaxação
- G - condutância
- G_0 - mecanismos de condução presentes no dielétrico

γ - parâmetro ajustável
 H - átomo de hidrogênio
 I_c - corrente de carga
 I_d - corrente de descarga
 J - densidade de corrente
 J_c - densidade de corrente de carga resultante
 k - constante de Boltzmann
 l - distância
 m - parâmetro ajustável
 μ - momento de dipolo
 N - átomo de nitrogênio
 N_d - número de densidades de dipolos permanentes
 N_m - número de densidades de moléculas polarizáveis
 n - parâmetro ajustável
 \bar{n}_N - número médio de cadeias
 \bar{n}_L - comprimento médio de cadeias
 N - número total de moléculas
 \bar{N}_N - número médio de massa molecular relativa
 \bar{N}_w - peso médio de massa molecular relativa
 O - átomo de oxigênio
 P - polarização
 q - carga
 Q - carga induzida na superfície
 ζ - comprimento de correlação
 R - resistência elétrica
 R, R' - radicais
 ρ_s - resistividade superficial
 ρ_v - resistividade volumétrica
 σ_{DC} - condutividade elétrica independente da frequência
 t - tempo
 T - temperatura
 T_g - temperatura de transição vítrea

T_m - temperatura de fusão

τ - tempo de relaxação

V - tensão aplicada

ω_c - frequência crítica

ω_p - frequência de pico

W_L - energia no pico

W_S - energia perdida por radiano

LISTA DE SIGLAS

AF - alta frequência
BF - baixa frequência
DC - corrente contínua
DSC - calorimetria diferencial por varredura
FTIR - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HDPE - polietileno de alta densidade
IEEE - Institute of Electrical and Electronic Engineers
LDPE - polietileno de baixa densidade
LFD - dispersão de baixa frequência
LIMM - método do laser induzido modulado
MF - média frequência
MEV - microscopia eletrônica de varredura
NC - negro de carbono
PEA - pulso eletroacústico
QDC - Quasi-DC
TGA - análise termogravimétrica
TSC - corrente termo estimulada
TTC - corrente foto estimulada
UV - ultravioleta
XLPE - polietileno reticulado

RESUMO

O presente trabalho apresenta resultados do comportamento dielétrico de amostras planas de polietileno de baixa densidade (LDPE), com e sem uma certa quantidade (~3% em peso) de negro de carbono (NC) (“carbon black”), não envelhecido e envelhecido sob radiação ultravioleta (UV) por 300 horas, tanto no ar como em atmosfera inerte (N₂). A espectroscopia dielétrica foi realizada no intervalo de frequência de 10⁻⁵Hz a 10⁶Hz. O comportamento dielétrico das amostras planas de polietileno de baixa densidade (LDPE), mostra a presença de picos de relaxação obedecendo a lei de potência (lei “universal” de Jonscher). A medida que o envelhecimento progride, processos Quasi-DC (QDC) e perda plana (“flat loss”) são observados na região de baixas frequências para amostras sem e com NC, respectivamente.

O uso da técnica de espectroscopia dielétrica possibilitou demonstrar que a presença de NC no polietileno tende a retardar o processo de envelhecimento sob radiação UV. Em adição, foi mostrado que em ambiente inerte, uma redução no processo de oxidação das amostras pode ser observada.

Além disso, os resultados foram confrontados com outros resultados obtidos com o uso de técnicas adicionais tais como: perda de massa, resistividades superficial e volumétrica, espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (análise termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial por varredura – DSC) e microscopia eletrônica por varredura (MEV).

ABSTRACT

The present work reports results of the dielectric behaviour of low density polyethylene (LDPE) flat samples, filled with and without a certain amount (~3% in weight) of carbon black, unaged and UV radiated for 300 hours, both in the air and in an inert atmosphere (N₂). The dielectric spectroscopy has been performed in the frequency range from 10⁻⁵Hz to 10⁶Hz. The dielectric behaviour of the LDPE flat samples shows a presence of relaxation peaks obeying the fractional power law (“universal” Jonscher law). As the ageing progresses, Quasi-DC (QDC) and flat loss processes may be observed in the low frequency range, for the LDPE flat samples without and with carbon black, respectively.

The use of the dielectric spectroscopy technique allowed the conclusion that the presence of carbon black retards the ageing effect in the polyethylene. Moreover, it has been shown that a reduced oxidation process may be observed in an inert environment.

Furthermore, the previous results have been confronted with other results obtained with additional techniques such as: mass, surface and volume resistivity, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (thermogravimetric analysis – TGA and differential scanning calorimetry – DSC) and scanning electronic microscope (SEM).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O interesse pelo entendimento dos fenômenos naturais, provocados pela eletricidade, remonta aos tempos antigos. Entretanto, apenas no século XVIII, com o desenvolvimento dos estudos de laboratório, foi possível estabelecer uma clara distinção entre carga elétrica positiva e negativa, bem como isolantes e condutores. A descoberta da chamada garrafa de Leyden, em 1745, por Cunaeus e Musschenbroek [1], que consistia de duas placas condutoras separadas por um material isolante, permitiu armazenar cargas elétricas em quantidades consideráveis. Tal descoberta, proporcionou um grande impulso nos estudos dos fenômenos elétricos da época.

Porém, neste período, as pesquisas das propriedades dos materiais isolantes elétricos foram negligenciadas, até que em 1837, Faraday [2] publicou em seu trabalho, resultados experimentais feitos para alguns materiais que se comportavam como isolantes, denominando-os de *dielétricos*. Segundo Faraday [2], a capacidade de armazenar cargas dentro de um condensador está relacionada com as propriedades intrínsecas do material dielétrico. Faraday introduziu ainda o termo capacidade indutiva específica, obtido da razão entre a capacidade do condensador preenchido com dielétrico, e um mesmo condensador, vazio. Tal quantidade é normalmente conhecida como *permissividade* ou *constante dielétrica*, representada por ϵ .

Maxwell [3] definiu os materiais que apresentavam um comportamento dielétrico como o meio em que podem ocorrer, simultaneamente, os processos de condução e indução. Portanto, os materiais dielétricos são diferentes do condutor ideal que apresenta apenas fenômeno de condução e do isolante ideal que apresenta apenas fenômeno de indução.

Ainda dentro do século XIX, surgiram modelos fenomenológicos, tentando relacionar a permissividade com a estrutura microscópica da matéria. Faraday[2], em 1847, propôs em seu modelo, um meio não condutor composto por esferas condutoras. Em seguida, em 1879, Mossotti [4] obteve a permissividade em termos do volume da esfera condutora em um meio dielétrico. Clausius [5] e Lorentz [6], independentemente, determinaram a validade da relação de Maxwell em um meio dielétrico. Em seu trabalho, Lorentz introduziu também o conceito de campo interno. Através da observação experimental de que o número de partículas por unidade de volume é proporcional à densidade do composto, foi obtida a equação conhecida como Lorenz-Lorentz.

A discrepância ocorrendo entre os resultados experimentais e os modelos teóricos continuaram até 1912, quando Debye [7] propôs uma teoria quantitativa. Partindo da teoria de Clausius-Mossotti, e dos cálculos de Langevin para a orientação média dos momentos de dipolos magnéticos, Debye encontrou uma nova relação para a permissividade. A mesma, era função não somente da polarizabilidade molecular, mas também do momento permanente das moléculas bem como da temperatura. Depois de algum tempo, Onsager [8], em 1936, propôs uma mudança no modelo de Debye, considerando que o campo interno, dentro do dielétrico, deveria ter uma contribuição devida a interação com as moléculas vizinhas, chamando de campo de reação.

Depois de verificar que quando era removido o campo elétrico, a orientação média dos dipolos diminuía exponencialmente com o passar do tempo, Debye chamou este tempo característico de *tempo de relaxação*. Com o passar do tempo, foram propostas modificações na teoria de relaxação de Debye, no sentido de não utilizar um tempo de relaxação único, mas uma distribuição de tempos de relaxação para descrever o processo de relaxação macroscópica. Surgiu então um importante método gráfico, criado em 1941, por Cole e Cole [9], para representar os diferentes tempos de relaxação. Os dados experimentais podiam ser visualizados em um plano complexo, representado por um único tempo de relaxação ou por uma distribuição destes tempos. Em consequência, apareceram funções empíricas para descrever o comportamento dos dielétricos. As propostas mais importantes foram, Cole-Cole [9] em 1941, Cole-Davidson [10] em 1951, Havriliak-Negami [11] em 1966, esta última com dois parâmetros. Mais tarde surgiu uma equação também com dois parâmetros para a susceptibilidade, chamada de lei de relaxação “universal”, proposta por Jonscher [12] em 1975. Dissado e Hill [13] em 1979, propuseram um modelo para interpretar o comportamento dos dielétricos, usando a física de interação de muitos corpos.

O acúmulo de conhecimento tanto do ponto de vista teórico como experimental, sobre os dielétricos em geral, e o crescente uso dos polímeros, culminaram com o aparecimento de materiais com excelentes propriedades isolantes. O polietileno de baixa densidade (LDPE) tem sido utilizado como isolante elétrico por quase três décadas, principalmente devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. Entretanto, tem sido observado que o polietileno sofre degradação quando sujeito a esforços elétricos, mecânicos, térmicos e ambientais, tais como umidade e radiação ultravioleta (UV) [14]. O polietileno aditivado com negro de carbono (NC) é um material de baixo custo, que tem encontrado aplicações na proteção contra a radiação ultravioleta e em dispositivos limitadores de correntes [15]. Entretanto, são poucos os trabalhos publicados sobre as propriedades dielétricas destes materiais. Além disso, é hoje estabelecido que submetendo-se um polímero à radiação UV podem ocorrer rompimento de cadeias, gerando um

processo competitivo envolvendo oxidação e a formação de reticulação no polímero, à medida que ocorre o envelhecimento [14].

O presente trabalho foi concebido com a finalidade de estudar, através de várias técnicas de medidas, o comportamento dielétrico do polietileno. Foram utilizadas amostras com e sem negro de carbono (NC), as quais foram submetidas gradualmente ao envelhecimento com radiação ultravioleta. Procurou-se, ainda, estender o processo de envelhecimento para atmosfera inerte, com o objetivo de verificar-se o papel do mecanismo de oxidação no processo de envelhecimento.

No segundo capítulo é feita uma breve introdução aos polímeros, onde é mostrada a sua estrutura molecular e morfologia. É apresentado, ainda, um resumo da estrutura e morfologia do polietileno, em particular, com as suas principais propriedades físicas. Também é discutido brevemente alguns mecanismos de envelhecimento, bem como o uso do negro de carbono (NC) para a proteção contra a radiação UV.

O terceiro capítulo traz alguns conceitos fundamentais sobre polarização dielétrica, assim como a evolução dos modelos de relaxação dielétrica. É dada ênfase para os modelos de relaxação de Jonscher [12] e Dissado-Hill [13], em particular.

A descrição da parte experimental utilizada pode ser vista no quarto capítulo, onde são apresentadas a preparação das amostras, a seqüência de medidas e as técnicas experimentais empregadas.

O quinto capítulo é dedicado à apresentação dos resultados experimentais obtidos através das diversas técnicas adotadas: correntes de carga e descarga, espectroscopia dielétrica, resistividade superficial e volumétrica, medidas de massa, espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial por varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) [16,17]. Além disso, inclui-se neste capítulo, a discussão dos diversos resultados obtidos por diferentes técnicas de medida.

O último capítulo destina-se às conclusões deste trabalho, assim como podem ser encontradas algumas sugestões de trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLIETILENO

2.1 Introdução aos Polímeros

Etimologicamente, polímero é uma palavra que deriva do grego, *poly* muitos e *meros* partes. Assim, de um modo geral, define-se polímero como sendo uma grande molécula composta por um elevado número de unidades idênticas chamadas de *meros*, que se repetem. Os polímeros podem ser encontrados na natureza, como por exemplo, as proteínas e celulose. Por outro lado, podemos produzir sinteticamente polímeros, Nylon e Polietileno são alguns dos inúmeros exemplos.

A ciência dos polímeros iniciou-se no século XIX, com Charles Goodyear, em 1830, através do desenvolvimento do processo de vulcanização. Em 1847, Christian F. Schönbein, produziu o nitrato de celulose, que foi usado mais tarde, em 1860, para fazer o primeiro termoplástico, o celulóide. Já no século XX, em 1907, Leo Baekeland produziu o Baquelite e mais tarde, em 1912, a General Electric desenvolve o Glyptal. Em 1930, surge o Nylon e o Teflon, fabricados pela Du Pont, e o Polietileno de baixa densidade começa a ser produzido pela primeira vez em 1939 pela ICI na Inglaterra. O aparecimento de novos materiais poliméricos se intensificou durante a II Guerra Mundial, com a borracha Hevea. Nas décadas de 60 e 70, o desenvolvimento de um número significativo de polímeros de alta performance encontrou aplicação imediata nas áreas automotiva e aeroespacial. Atualmente, graças à rápida aplicabilidade, os materiais poliméricos estão presentes nas mais diversas áreas. Isto vem garantindo uma expansão cada vez maior na produção e fabricação, em escala industrial, dos polímeros [15,18].

Os materiais poliméricos são normalmente classificados, quanto ao comportamento no processo térmico, em dois grupos [18]:

- ❑ *Termoplásticos*, são polímeros que podem ser moldados, recobertos e reprocessados através da aplicação de calor e pressão e possuem alguma solubilidade; o polietileno de baixa densidade (LDPE) é um exemplo;
- ❑ *Termorrígidos*, devido às transformações que ocorrem durante sua produção, apresentam cadeias reticuladas. Estes polímeros resistem ao ataque de solventes, não podem ser processados termicamente; o polietileno reticulado (XLPE) é um exemplo.

As propriedades físicas dos polímeros são extremamente influenciadas, do ponto de vista molecular, pela sequência das unidades de monômeros (no caso dos copolímeros), pelos detalhes da estruturação das cadeias, pela taticidade da cadeia e distribuição de massa molecular, entre outros fatores [18-22].

Em um polímero, quando todas as unidades constitucionais repetidas ao longo de uma cadeia são idênticas, chamamos de *homopolímero*. Entretanto, se as cadeias são compostas por uma ou mais unidades diferentes, denominamos este polímero de *copolímero*. O polímero é formado por longas seqüências de monômeros que se unem através de ligações químicas, este processo é chamado de *polimerização*. Dependendo do processo de polimerização, podemos encontrar quatro diferentes seqüências nos arranjos das cadeias [22]:

- ❑ *Copolímero estatístico*, quando a cadeia apresenta duas unidades que estão dispostas aleatoriamente, (figura 2.1a);
- ❑ *Copolímero alternado*, quando a cadeia apresenta duas ou mais unidades, possuindo um arranjo tal que se alternam entre si, (figura 2.1b);
- ❑ *Copolímero em bloco*, que apresenta um arranjo de unidades idênticas, dispostas ao longo da cadeia, em blocos, (figura 2.1c);
- ❑ *Copolímero enxertado*, ocorre quando um homopolímero apresenta ramificação, com outras cadeias homopoliméricas, (figura 2.1d).

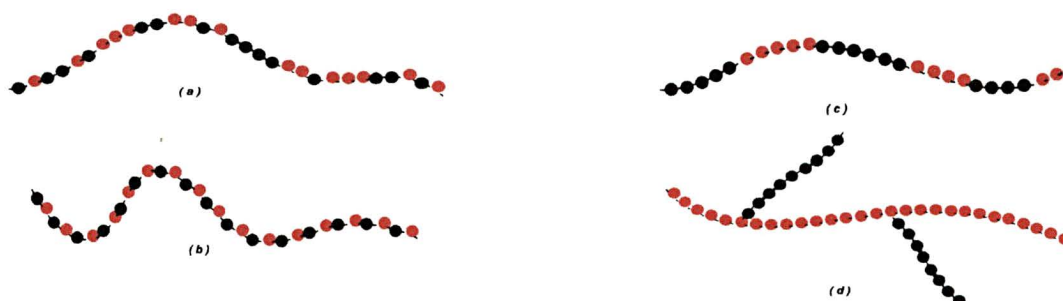


Figura 2.1: Representação dos copolímeros, (a) estatístico, (b) alternado, (c) em bloco e (d) enxertado. Os dois diferentes tipos de monômeros são designados por círculos vermelhos e pretos [22].

A configuração espacial também pode alterar as propriedades físicas dos polímeros. A situação em que os átomos estão ligados numa mesma ordem, mas diferem no arranjo espacial é denominado *estereoisomerismo* ou *taticidade* [20]. Podemos encontrar três configurações distintas:

- ❑ *Isotática*, ocorre quando todos os grupos *R* estão dispostos do mesmo lado ao longo da cadeia principal;
- ❑ *Sindiotática*, apresenta uma configuração em que os grupos *R* alternam regularmente na cadeia principal;

□ *Atática*, em que ocorre uma configuração randômica, envolvendo os dois primeiros casos.

Muitas propriedades físicas dos polímeros mostram uma forte dependência com a forma de processamento. Normalmente, a caracterização das dimensões das cadeias é feita através da medida de *massa molecular*. Entretanto, pode ocorrer que durante a polimerização, nem todas as cadeias possuirão o mesmo comprimento e massa molecular. Como estes eventos são aleatórios, descrevemos através de uma distribuição de comprimentos e massas moleculares [20].

Pode-se obter o *número médio de comprimento* de cadeias, \bar{n}_N , através do comprimento de todas cadeias poliméricas na amostra, dividido pelo número total de moléculas, sendo expresso por:

$$\bar{n}_N = \frac{\sum_i f_i N n_i}{N} = \sum_i f_i n_i \quad (2.1)$$

onde f_i é a fração de cadeias de comprimento n_i em um total de N moléculas. Alternativamente, pode-se definir um *comprimento médio* de cadeias, \bar{n}_L , levando em conta a contribuição de todas as cadeias para o comprimento médio total, sendo dado por:

$$\bar{n}_L = \frac{\sum_i f_i N n_i n_i}{\sum_i f_i N n_i} = \frac{\sum_i f_i n_i^2}{\sum_i f_i n_i} \quad (2.2)$$

Desde que massa das cadeias dos polímeros seja diretamente proporcional ao comprimento das mesmas, um *número médio de massa molecular relativa*, \bar{M}_N , e um *peso médio de massa molecular relativa*, \bar{M}_w , podem ser definidos, respectivamente, como:

$$\bar{M}_N = \bar{n}_N M_l \quad (2.3)$$

$$\bar{M}_w = \bar{n}_L M_l \quad (2.4)$$

onde, M_l , é a massa molecular relativa por unidade de comprimento da cadeia do polímero. Em um sistema polimérico em que todas moléculas tenham o mesmo comprimento e massa molecular, tem-se $\bar{M}_w / \bar{M}_N = 1$, o material neste caso é chamado de *monodisperso*. Por outro lado, se $\bar{M}_w / \bar{M}_N > 1$, o material é denominado *polidisperso*. Logo a razão \bar{M}_w / \bar{M}_N é a medida da dispersão da curva de distribuição de massa molecular, sendo chamada de *índice de polidispersidade*, e será tanto maior quanto mais heterogêneas forem as massas moleculares [11,20].

Através de técnicas modernas de sintetização, surgiu uma grande possibilidade de produzir diversas formas estruturais de polímeros [22]. Os casos mais comuns são:

- ❑ *Polímero linear*, quando a estrutura apresenta os monômeros ligados um a um, em cadeias simples, (figura 2.2a), onde polietileno é um exemplo;
- ❑ *Polímero ramificado*, encontramos nos polímeros em que diversas cadeias estejam conectadas à cadeia principal, (figura 2.2b);
- ❑ *Polímero reticulado*, ocorre quando as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras por ligações covalentes, (figura 2.2c);
- ❑ *Polímero tridimensional*, nesta configuração os monômeros fazem três ligações covalentes, formando redes tridimensionais, (figura 2.2d).

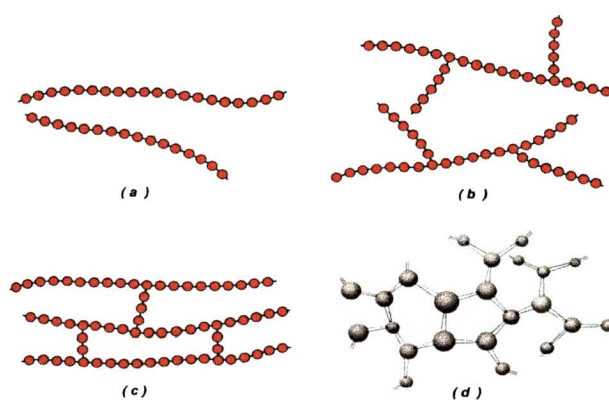


Figura 2.2: Representação esquemática das estruturas, (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulada e (d) tridimensional, onde os círculos são monômeros [22].

Os polímeros não são geralmente encontrados em estado puro mas, normalmente, possuem *aditivos* que são introduzidos intencionalmente. Os aditivos tem a finalidade de alterar as propriedades mecânicas, químicas e físicas, tornando os polímeros mais versáteis [15,18,21]. Os aditivos podem ser divididos em:

- ❑ *Auxiliares*, utilizados durante o processo de polimerização, os catalisadores usados nas reações de reticulação são um exemplo;
- ❑ *Aditivos*, adicionados em pequenas concentrações (<10%), não alteram sua estrutura, por exemplo os antioxidantes (~0,2% em peso) e o negro de carbono (“carbon black”) (~3% em peso) [15,18,22], utilizado como absorvedor de radiação UV em cabos para distribuição de energia elétrica. Os antioxidantes são eliminados com o tempo de uso, inibindo a oxidação do polímero em si.
- ❑ *Ingredientes compostos*, são utilizados em grandes concentrações (10~70%), sendo subdivididos em:
 - *Carga inorgânica*, onde a sílica é um exemplo;

- *Plastilizantes*, são largamente utilizados em materiais, como por exemplo o PVC.

Quando comparado com os materiais cerâmicos e metálicos, o arranjo atômico é mais complexo nos polímeros. A cristalinidade nos polímeros é caracterizada pelo empacotamento de cadeias moleculares, de modo que produza um arranjo atômico ordenado. As estruturas cristalinas podem ser caracterizadas em termos das suas células unitárias. Os polímeros, devido ao tamanho e a complexidade (ramificações, regularidade de cadeias, mobilidade) da sua estrutura, apresentam um estado de *semicristalinidade*. A estrutura polimérica é ocupada por regiões cristalinas dispersas chamadas de *cristalitos*, e por regiões de material amorfo. Dependendo da temperatura e das condições de equilíbrio termodinâmico, os polímeros podem ter comportamento líquido, borrachoso ou vítreo. Em altas temperaturas, acima da temperatura de fusão, as macromoléculas possuem energia cinética distribuída entre os diversos tipos de movimentos. Consequentemente, as suas conformações serão aleatórias, formando um emaranhado líquido viscoso. Se a temperatura for reduzida abaixo da temperatura de fusão, ocorrerá um decréscimo no volume específico, mais significativo em polímeros predominantemente amorfos. O material polimérico apresentará um comportamento elástico, devido ao empacotamento das moléculas dentro das estruturas cristalinas. Este comportamento elástico é mantido até a região denominada de temperatura de *transição vítrea*. Abaixo desta temperatura, os polímeros assumem um comportamento muito mais rígido [18,20,22,24].

Os movimentos moleculares são processos térmicamente ativados. Em temperaturas muito baixas, próximas à temperatura absoluta (0K), o sólido polimérico possui uma energia térmica mínima, onde todas as posições atômicas são estacionárias. Cada modo possível de movimento, tais como: (i) movimento de pontos de ramificação, (ii) rotação de grupos laterais, (iii) movimento virabrequim (“crankshaft”), (iv) movimento segmental e (v) movimento peculiar dos cristalitos (figura 2.3), requer um aumento da temperatura para o processo de ativação molecular [20]. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica adquirida é partilhada por todos os modos possíveis de movimento molecular. Estes diferentes modos requerem diferentes quantidades de energia, sendo associadas às suas respectivas temperaturas de ativação. Experimentalmente podemos determinar estas temperaturas, nas quais observam-se transições de parâmetros físicos, a temperatura de transição vítrea seria um exemplo.

O *grau de cristalinidade* de um polímero semicristalino é a medida da quantidade de arranjo cristalino no polímero.

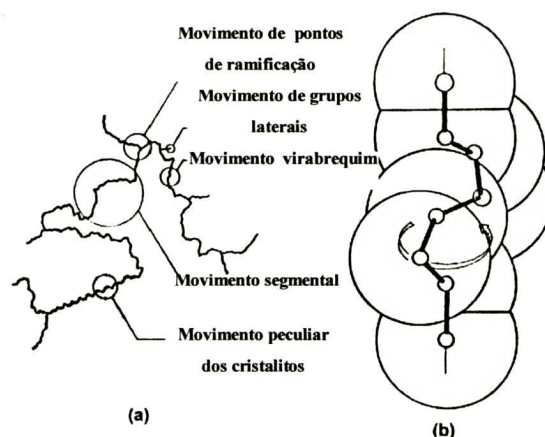


Figura 2.3: Movimentos moleculares em polímeros: (a) representação de vários tipos de movimentos moleculares e estruturais e (b) detalhe do movimento virabrequim ("crankshaft"), ilustrado por um segmento de cadeia do polietileno [20].

Nas regiões cristalinas podemos encontrar uma maior eficiência no empacotamento de cadeias moleculares, com um menor número de cadeias ramificadas, em comparação com os valores encontrados nas regiões amorfas [18,20,22]. A caracterização do grau de cristalinidade e a morfologia dos polímeros são feitas através de técnicas experimentais, tais como, difração de raios-X, calorimetria diferencial por varredura (DSC), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), entre outras [23].

Para descrever o arranjo cristalino das moléculas nos polímeros, foram propostos muitos modelos. O modelo aceito por longo tempo foi o modelo da *micela franjada* [20,22]. Este modelo descreve um polímero semicristalino formado por pequenas regiões cristalinas, chamadas de *micelas*, as quais estão dispostas dentro de regiões amorfas, compostas de moléculas randomicamente orientadas (figura 2.4).

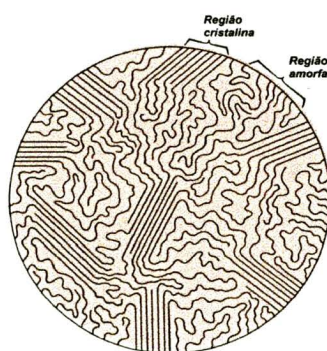


Figura 2.4: Representação do modelo micela franjada para um polímero semicristalino, mostrando as regiões cristalinas e amorfas [22].

No *modelo das cadeias lamelares* [20,22], os cristais estariam regularmente organizados em lamelas, no caso do polietileno cada qual com uma espessura aproximada, de 10 a 20nm, e da ordem de 10 μ m de comprimento. Frequentemente estas estruturas estão

arranjadas em multicamadas, onde as cadeias moleculares estariam entrando e saindo das mesmas (figura 2.5).

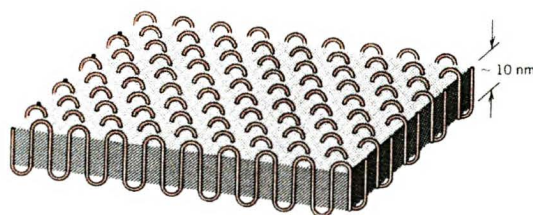


Figura 2.5: Estrutura do modelo das cadeias lamelares, para um polímero cristalino [22].

Após o processo de solidificação, vários polímeros formam grandes estruturas, chamadas *esferulitas*. Estas possuem uma estrutura lamelar e forma esférica de aproximadamente 10^{-5} m de diâmetro (figura 2.6).

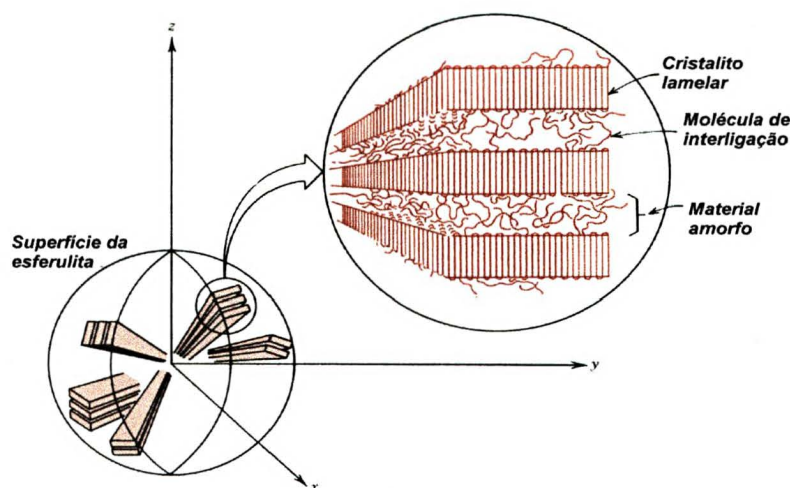


Figura 2.6: Representação da estrutura de uma esferulita [22]

A estrutura da esferulita consiste de um agregado de feixes de cadeias lamelares com aproximadamente 10nm de espessura partindo da região central. A coesão entre as camadas é atribuída às chamadas *moléculas de interligação*, as quais formam pontes interlamelares de material amorfo. As esferulitas podem ser observadas através de polarizadores cruzados, formando para cada uma delas um padrão de “cruz de malta” [17,20,22] (figura 2.7)

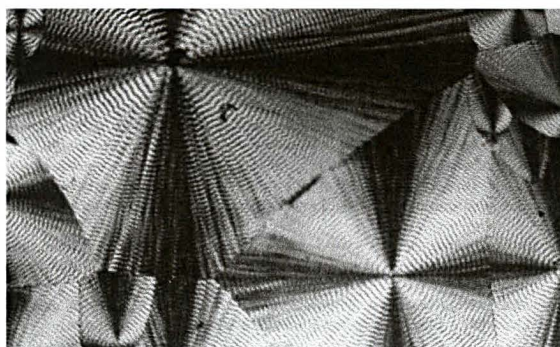


Figura 2.7: Padrão de “cruz de malta” apresentado pelas esferulitas vistas entre polarizadores cruzados [17]

2.2 O Polietileno

A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura planar obedece uma conformação em zig-zag, sendo constituído pela repetição do mero $-(CH_2)_n-$ e finalizado com grupos CH_3 . O comprimento das ligações entre os carbonos é cerca de $1,54 \times 10^{-10} m$, e o ângulo de ligação entre os mesmos, é de $109,5^\circ$ [20,22] (figura 2.8).

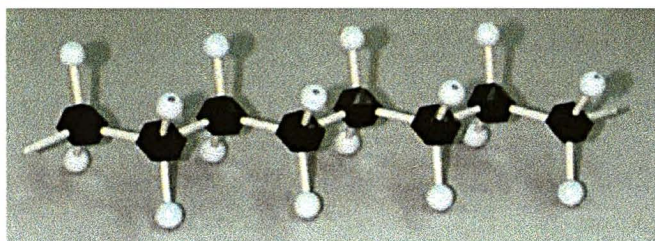


Figura 2.8: Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno, onde as esferas escuras são átomos de carbonos, e as esferas claras são átomos de hidrogênio.

O polietileno é usualmente encontrado como um polímero semicristalino, que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, sendo que as dimensões da célula unitária são $a = 0,741 nm$, $b = 0,494 nm$ e $c = 0,255 nm$ [20,24] (figura 2.9).

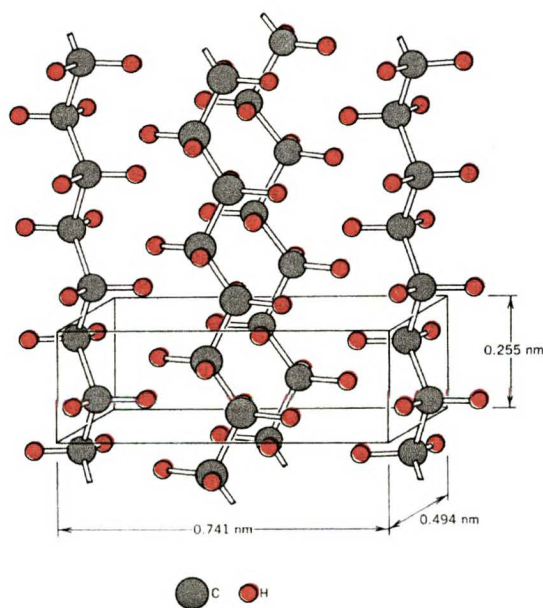


Figura 2.9: Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária, para o polietileno [22].

O comprimento e espessura da lamela do polietileno são, respectivamente, da ordem de $10 \sim 20 \mu m$ e $10 nm$. A esferulita possui um diâmetro de, aproximadamente, $10^{-5} m$.

A polimerização do polietileno ocorre a partir do monômero hidrocarboneto etileno (C_2H_4), que se encontra em estado gasoso. No polietileno de baixa densidade (LDPE) a polimerização ocorre em pressões de aproximadamente 1000 a 3000 atm e temperaturas da

ordem de 250°C, oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos são usados como inicializadores e como solventes, o benzeno e o clorobenzeno [19,21]. A síntese do polietileno de alta densidade (HDPE), obedece condições menos extremas que o polietileno de baixa densidade, sua polimerização ocorre em ambientes de pressão baixa, e temperaturas em torno de 50°C a 70°C, sendo que catalisadores, tais como o TiCl_4 , participam da reação. O polietileno de baixa densidade (LDPE), possui um grau de cristalinidade em torno de 50% a 60% enquanto que, o polietileno de alta densidade (HDPE), tem um grau de cristalinidade, tipicamente maior que 90% [24]. Através do processo de reticulação, obtém-se o polietileno reticulado (XLPE), que possui propriedades termorrígidas. O XLPE pode ser sintetizado a partir do LDPE, utilizando-se o peróxido di-*t*-butil e o peróxido dicumil como agentes catalisadores[15,18,21]. O grau de reticulação é função da temperatura de reação e da quantidade de agente reticulante utilizado. Em geral, utilizando-se 2% de peróxido de dicumil, obtém-se 60~70% de grau de reticulação a 140°C, e 80~90% de grau de reticulação a 160°C. Na Tabela 1, são mostradas algumas propriedades físicas para os diversos tipos de polietileno, (LDPE, HDPE e XLPE).

Tabela 1 [25]: PROPRIEDADES DO POLIETILENO			
PROPRIEDADE	LDPE	HDPE	XLPE
Comprimento Médio Molecular (unidades CH_2)	1500~3500	7000~ 14000	—
Número de Cadeias Ramificadas (por 1000 cadeias atômicas)	20~40	<5	—
Comprimento das Cadeias (número de átomos)	2~5	<4	—
Grau de Cristalinidade (%)	50~60	>90	17~25
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	20~50	—	—
Temperatura de Fusão (°C)	115	135	—
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	-13	—	—
Campo Elétrico de Breakdown (kV/mm)	75	100	50
Permissividade (1MHz)	~2,3	2,3	2,4
Resistividade Volumétrica ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$5\cdot 10^{17}$	$5\cdot 10^{17}$	$\sim 10^{16}$
Tan δ (1MHz)	$2\cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10^{-3}
Densidade (g/cm^3)	0,92	0,95	0,92
Condutividade Térmica ($\text{W}/\text{K}\cdot\text{m}$)	0,3	0,4	0,3
Coefficiente de Expansão Térmica Linear ($\times 10^6/\text{K}$)	320	150	320
Resistência à Tração (N/mm^2)	12	15	20
Resistência à Dobras (N/mm^2)	15	30	—
Módulo de Elasticidade (kN/mm^2)	0,15	0,7	0,1

2.3 Mecanismos de Envelhecimento

O envelhecimento de um material dielétrico é caracterizado pelas mudanças nas suas propriedades físicas e químicas com o decorrer do tempo. No caso dos materiais poliméricos, estes são muito vulneráveis a uma variedade de agentes naturais, podendo degradar através da exposição à alta temperatura, oxigênio, radiação ultravioleta (UV), umidade, campo elétrico, entre outros. Na figura 2.10 pode ser observado um material polimérico que sofreu um processo de envelhecimento natural ao ar livre.

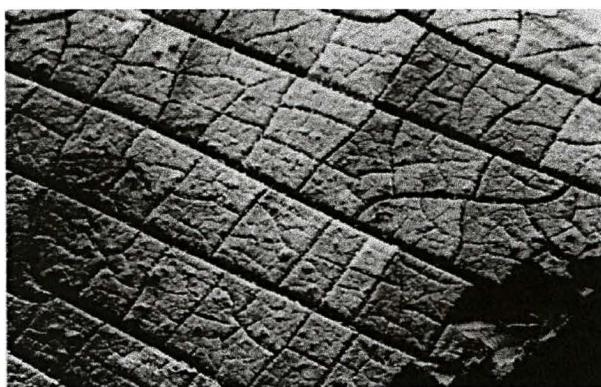


Figura 2.10: Foto realizada através de um microscópio eletrônico mostrando a superfície do polietileno utilizado em engradado de cerveja, após nove anos de exposição ao ar livre [17].

Materiais poliméricos que apresentem uma excelente estabilidade, quando sujeitos a situações de múltiplo estressamento (mecânico, térmico, elétrico e ambiental) são motivo de intensa pesquisa por razões de aplicabilidade industrial. De um modo geral, quando os polímeros sofrem degradação [15,18,21], pode ocorrer a quebra de ligações das cadeias principais e, conseqüentemente, a liberação de radicais livres ou ainda a cisão de monocadeias, envolvendo a liberação de uma pequena molécula de um grupo e a formação de uma dupla ligação.

O polietileno é sensível a oxidação que ocorre durante a exposição à fortes agentes oxidantes. O mecanismo de oxidação [14,21,26] consiste da ação de radicais livres formando hidroperóxidos, os quais se decompõem em novos radicais livres sendo, portanto, uma reação autocatalítica. A oxidação do polímero, provocado pela cisão das cadeias leva a deterioração das propriedades mecânicas, resultando na redução do peso molecular. Em altos níveis de oxidação, as reações combinadas entre os radicais livres existentes geram a reticulação das cadeias poliméricas, na (ou quase) ausência de oxigênio [21].

Muitos danos são verificados nos polímeros, quando expostos ao efeito da radiação ultravioleta (UV) sob a presença de oxigênio [14,26]. A energia de ligação de C-C é de

330kJ/mol que corresponde a um fóton de comprimento de onda de 360nm. Isto significa que um comprimento de onda mais curto pode quebrar a ligação C-C em uma molécula polimérica. O menor comprimento de onda presente no espectro de radiação UV oriunda do sol é de 290nm e as radiações de menor comprimento de onda são removidas pelas moléculas de oxigênio e ozônio na atmosfera. Existem muitos mecanismos de degradação foto-oxidativa [14]. Na realidade, a quebra das ligações C-C e C-H é relativamente incomum, sendo a entrada do oxigênio, ou seja, a ocorrência da ligação C=O, portanto, responsável pela inicialização da foto-oxidação. A radiação UV atua como agente catalisador, gerando dois processos competitivos, envolvendo a formação de radicais livres e a reticulação (na ausência de oxigênio). Como resultado da foto-oxidação, podem existir grandes variações nas propriedades elétricas, sendo que a incorporação de anti-oxidantes e inibidores de UV no polietileno se faz necessário no sentido de reduzir tal efeito. O polietileno, utilizado como isolante em cabos aéreos de distribuição de eletricidade é preenchido com um inibidor de radiação UV, usualmente o negro de carbono (carbon black) [15,18,21,27] (figura 2.11). O propósito do negro de carbono neste caso, é de funcionar como um absorvedor de radiação UV inibindo a aceleração do processo de degradação do polímero [27].

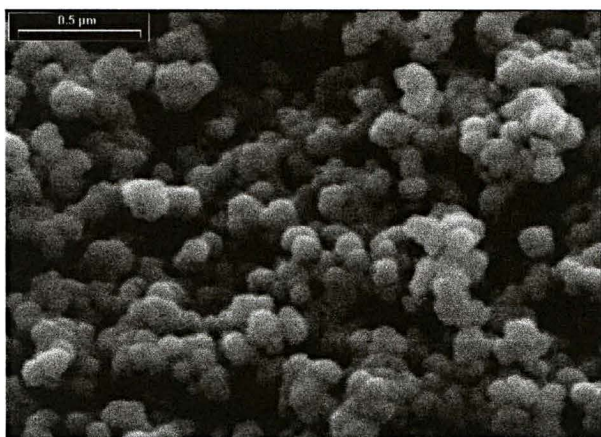


Figura 2.11: Foto realizada através de um microscópio eletrônico de varredura mostrando agregados de partículas de negro de carbono [28].

O negro de carbono (NC) apresenta um efeito antioxidante adicional, devido a presença de grupos fenólicos e quinonas em sua estrutura. É produzido na forma de particulado a partir do craqueamento térmico ou decomposição de hidrocarbonetos aromáticos pesados. Para cabos aéreos de distribuição de eletricidade o tipo mais utilizado de negro de carbono apresenta dimensões de 11 a 19nm. As partículas de negro de carbono são adicionadas no polietileno em pequenas concentrações (geralmente <3%).

CAPÍTULO III

POLARIZAÇÃO DIELÉTRICA

3.1 Resposta Dielétrica Sob Campo Elétrico Estático

A matéria consiste de cargas *positivas* e *negativas* em equilíbrio umas com as outras, tanto macroscopicamente (neutralidade da carga média geral) como microscopicamente (a carga resultante sobre um dado volume é nula, embora carga espacial local possa ocorrer). Materiais que apresentam um *comportamento dielétrico*, são definidos segundo Maxwell [3], como o meio em que podem ocorrer os processos de condução e indução, simultaneamente. Dielétricos são portanto diferentes do isolante ideal, que apresenta somente indução, e do condutor ideal, que apresenta apenas condução. Em um material dielétrico na presença de um campo elétrico aplicado, a distribuição das cargas nas moléculas, as quais formam inicialmente uma distribuição neutra, passam a sofrer mudanças nas posições de equilíbrio. A nova situação das moléculas onde suas cargas positivas e negativas, $\pm q$, estão separadas por uma distância finita l , gera o que chamamos de *dipolos*. Isto, conseqüentemente, implicará no aparecimento de um *momento de dipolo* μ , definido por:

$$\mu = ql \quad (3.1)$$

Os dipolos *permanentes* apresentam uma distância l fixa. Podemos também encontrar dipolos *induzidos*, onde o momento de dipolo é proporcional ao campo elétrico aplicado, sendo expresso por:

$$\mu = \alpha E \quad (3.2)$$

onde E é o campo elétrico aplicado, e a constante α é chamada de *polarizabilidade*, a qual depende da natureza das ligações químicas dos átomos nas moléculas.

Quando as cargas num material dielétrico sofrem um deslocamento na presença de um campo elétrico aplicado dando origem aos dipolos, dizemos que este dielétrico está *polarizado*. Existem, no entanto, materiais que apresentam uma polarização finita mesmo sem a aplicação de um campo elétrico externo, por exemplo os eletretos e os ferroelétricos. A polarização dielétrica, P , pode, neste caso, ser relacionada com o campo elétrico, E , por:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (3.3)$$

onde, ε_0 é a *permissividade* no vácuo e χ é a *susceptibilidade*. Experimentalmente, a polarização dielétrica pode ser determinada através da medida da *densidade de corrente* (J), que resulta da taxa com que a polarização varia no tempo, ou seja:

$$J(t) = \frac{dP}{dt} \quad (3.4)$$

A polarização total no volume do material é relacionada com a carga Q induzida na sua superfície. É importante observar que, em meios isotrópicos, estas grandezas são descritas vetorialmente. No caso de meios anisotrópicos ou parcialmente anisotrópicos, o momento de dipolo induzido no sistema não é necessariamente orientado na mesma direção do vetor campo elétrico, portanto, a susceptibilidade passa ser descrita tensorialmente.

A polarização gerada por campos elétricos estáticos foi inicialmente tratada por Debye [7] (1945). Utilizando a função de Langevin, e considerando um meio em que moléculas polares não interagem entre si, influenciadas apenas pela agitação térmica, Debye [7] encontrou para a polarização, a seguinte expressão:

$$\chi(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{N_d \mu^2}{3\varepsilon_0 kT} + N_m \alpha \quad (3.5)$$

onde $\chi(0)$ é a susceptibilidade estática, ε_s é a permissividade estática, ε_∞ é a permissividade em altas frequências, N_d e N_m são, respectivamente, número de densidades de dipolos permanentes e de moléculas polarizáveis, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A aproximação feita por Debye [7] para campos estáticos não é válida para a maioria dos sistemas. As distâncias entre as partículas são muito pequenas e as interações entre elas não podem ser negligenciadas. Consequentemente, surgiram alguns modelos propondo levar em conta esta interação. O primeiro destes modelos foi proposto, independentemente, por Mossotti (1850) e Clausius (1879) [4], e é dado por:

$$\chi(0) = \frac{(\varepsilon_s + 2\varepsilon_0)(\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_0)}{9\varepsilon_0^2} \frac{N_d \mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad (3.6)$$

Essencialmente este modelo sugere um fator de correção para a expressão encontrada por Debye [7]. Este fator representa a reação dos dipolos vizinhos provocada pelo *campo interno*.

Mais tarde, Onsager (1936) [8] propôs um modelo refinando o argumento do campo interno, obtendo a seguinte expressão:

$$\chi(0) = \frac{\varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_0)^2}{3\varepsilon_0^2 (2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \frac{N_d \mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad (3.7)$$

Mais tarde, Fröhlich (1948) [29] utilizando teorias estatísticas, propôs um fator corretivo extra, g , na expressão encontrada por Onsager [8]:

$$\chi(0) = g \frac{\varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_0)^2}{3\varepsilon_0^2 (2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \frac{N_d \mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad (3.8)$$

onde o fator g depende da disposição dos dipolos permanentes, da anisotropia da polarizabilidade e da simetria da distribuição de cargas.

3.2 Resposta Dielétrica no Domínio da Frequência

A *indução dielétrica*, também chamada de *deslocamento dielétrico*, $D(t)$, é definida por:

$$D(t) = \varepsilon_0 E + P(t) \quad (3.9)$$

Pode-se definir uma função de resposta dielétrica, $\phi(t)$, a qual caracteriza a resposta do meio dielétrico a determinadas excitações elétricas. A resposta dielétrica em situações não estáticas, envolve fundamentalmente três tipos de funções para o campo elétrico variável no tempo:

- *Função delta;*
- *Função de grau;*
- *Função harmônica.*

Define-se a função de resposta dielétrica, $\phi(t)$, através da resposta em polarização gerada por uma excitação, em forma de função pulso de largura, $E\Delta t$, expressa por:

$$P(t) = \varepsilon_0 (E\Delta t) \phi(t) \quad (3.10)$$

onde a função $\phi(t)$ deve satisfazer as seguintes condições:

- (i) a função $\phi(t)$ deve respeitar o princípio da causalidade, ou seja:

$$\phi(t) \equiv 0 \quad \text{para } t < 0 \quad (3.11)$$

- (ii) considerando que não exista no sistema polarização permanente,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0 \quad (3.12)$$

- (iii) a integral $\int_0^\infty \phi(t) dt$, deve ser finita.

Assumindo a validade do Princípio da Superposição, o qual estabelece que a resposta a excitações consecutivas é a soma das respostas para cada excitação individual, a polarização, $P(t)$, pode ser determinada por [30],

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \phi(t - \tau) E(\tau) d\tau \quad (3.13)$$

O significado físico da equação (3.13) é de que o material dielétrico possui um *efeito memória*, ou seja, o valor atual da polarização em um tempo t dependerá dos valores do campo elétrico aplicados no passado.

A excitação em forma de função degrau será tratada na seção 3.3, com relação a resposta dielétrica a uma excitação em forma de função harmônica, esta é tratada no domínio da frequência, a qual apresenta vantagens tanto do ponto de vista teórico como experimental. Então, uma vez aplicada a Transformada de Fourier em ambos os lados da equação (3.13) obtém-se:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (3.14)$$

onde $P(\omega)$ e $E(\omega)$ são, respectivamente, Transformadas de Fourier da polarização e do campo elétrico dependentes do tempo. A função susceptibilidade dependente da frequência, $\chi(\omega)$, é definida através da transformada da função resposta $\phi(t)$, como:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} \phi(t) e^{(-i\omega t)} dt \quad (3.15)$$

onde a parte real, $\chi'(\omega)$, fornece a amplitude da polarização e a parte imaginária, $\chi''(\omega)$, está relacionada com as perdas dielétricas. Alternativamente, pode-se exprimir o deslocamento elétrico, $D(\omega)$, em termos da permissividade dielétrica $\varepsilon(\omega)$:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) E(\omega) \quad (3.16)$$

Pode-se observar na equação (3.15) que tanto a parte real quanto a parte imaginária da função susceptibilidade, podem ser descritas em termos da função resposta, $\phi(t)$. Utilizando o princípio da causalidade, equação (3.11), $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ podem ser relacionadas por uma Transformada de Hilbert:

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.19)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.20)$$

As equações (3.19) e (3.20) são conhecidas como *relações de Kramers-Kronig* [30]. Estas relações são muito úteis, permitindo calcular os valores de uma função a partir dos valores medidos da outra.

O aumento da polarização está relacionada diretamente com o mecanismo de polarização ou combinação de mecanismos, sendo que a variação dos parâmetros dielétricos com a frequência, conhecida como *dispersão*, é uma propriedade essencial para todos os materiais dielétricos. Dependendo da frequência do campo elétrico aplicado, processos de relaxação dielétrica ou ressonância dielétrica podem ser ativados. O processo de ressonância ocorre quando cargas são afetadas por forças elásticas restauradoras, particularmente, os mecanismos de ressonância eletrônica e iônica requerem um tratamento pelo formalismo da mecânica quântica. No processo de relaxação, quando a frequência do campo elétrico é menor do que as vibrações atômicas, outro tipo interação pode ocorrer, as forças restauradoras não são elásticas mas caracterizadas por forças de “fricção”. Do ponto de vista termodinâmico, o processo de relaxação é acompanhado por um aumento da entropia do sistema onde a orientação dipolar é um exemplo. Em uma região limitada de frequência, pode-se definir uma *permissividade de alta frequência*, $\varepsilon_{\infty\alpha}$, levando em conta a contribuição de todos os processos de polarização que ocorrem em frequências mais altas. Assim, para um determinado mecanismo de polarização α , a permissividade, $\varepsilon(\omega)$, pode ser expressa como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty\alpha} + \varepsilon_0 \left\{ \chi'_\alpha(\omega) - i\chi''_\alpha(\omega) \right\} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon'_\alpha(\omega) = \varepsilon_{\infty\alpha} + \varepsilon_0 \chi'_\alpha(\omega) \quad (3.22)$$

$$\varepsilon''_\alpha(\omega) = \varepsilon_0 \chi''_\alpha(\omega) \quad (3.23)$$

onde, ε_0 é a contribuição da permissividade no vácuo. Na figura 3.1, representa-se esquematicamente, a presença de alguns processos de perda dielétrica que ocorrem em determinadas frequências. As regiões entre os sucessivos picos de perda são caracterizadas por valores constantes da parte real da permissividade.

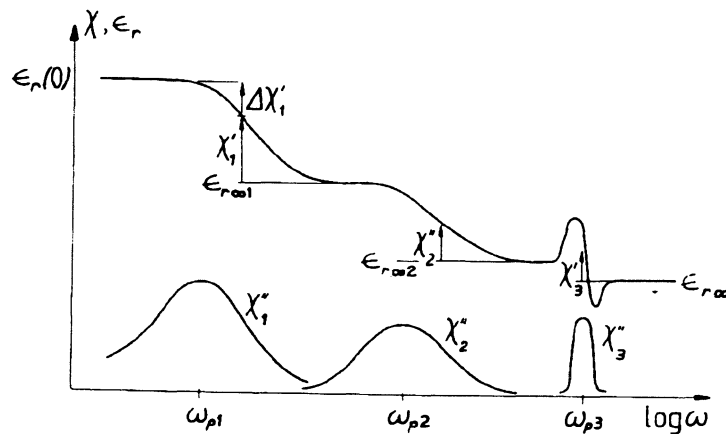


Figura 3.1: Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com a frequência; são mostrados dois processos de relaxação em ω_{p1} e ω_{p2} e um processo de ressonância em ω_{p3} [30].

Microscopicamente, a resposta dielétrica de um material causada por um campo elétrico externo variável está associada à eficiência com que os dipolos respondem a este campo. A habilidade para responder a um campo elétrico é expressa em termos do *tempo de relaxação*, τ .

Quando D varia no tempo, uma densidade de corrente de deslocamento J , fluirá no dielétrico devido a flutuação de cargas na superfície. Na ausência de qualquer corrente ôhmica para um dielétrico ideal, $J = dD/dt$. Se D está em fase com o campo elétrico aplicado, J estará exatamente defasada de 90° , portanto não existe dissipação de energia. A dissipação de energia devido ao efeito Joule, deve-se à componente de J em fase com o campo elétrico aplicado. Se J está atrasada de D por um pequeno ângulo de fase, $\delta(\omega)$, define-se então:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.24)$$

onde $\tan \delta(\omega)$ é conhecida como *tangente de perda dielétrica*, sendo a medida da energia dissipada.

A exata forma da função susceptibilidade, $\chi(\omega)$, tem sido objeto de intensa pesquisa neste século [20]. O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto por Debye (1929) [7]. Debye [7] assumiu em seu modelo que as moléculas dipolares se encontram dissolvidas num solvente não polar. Neste caso a concentração de moléculas é supostamente baixa, para garantir que não haja interação entre as mesmas. Sem a aplicação de campo elétrico, a orientação e a posição das moléculas serão aleatórias, devido a agitação térmica do sistema. Com a aplicação do campo elétrico a distribuição randômica dá origem a uma polarização resultante, e a função susceptibilidade assume a forma:

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + i \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)} \quad (3.25)$$

onde ω_p é a frequência em que ocorre a máxima perda dielétrica. A forma da função de Debye [7] é simétrica em torno da frequência de pico, $\omega_p = 1/\tau$, a qual fornece a magnitude do tempo de relaxação (figura 3.2). A função susceptibilidade pode ser também mostrada na representação Cole-Cole (1941) [9]. Esta representação consiste em apresentar valores traçados em um gráfico de ε' (ou χ') contra ε'' (ou χ''). Na figura 3.2 pode ser também observada a função de Debye na representação de Cole-Cole.

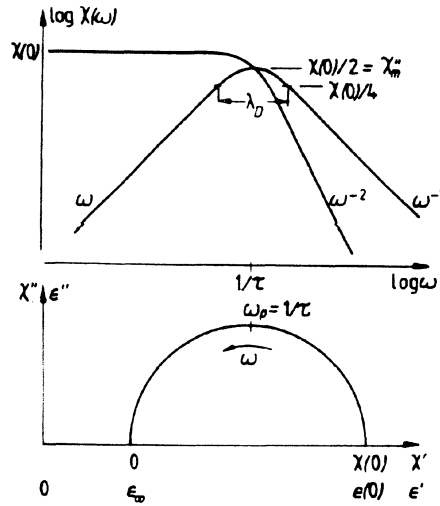


Figura 3.2: Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade de um sistema ideal de Debye e sua representação no diagrama de Cole-Cole [30].

Tem sido mostrado que o comportamento de dielétricos reais se afasta do modelo ideal proposto por Debye [7]. Sugiram, então, outras funções empíricas propondo descrever a dependência da susceptibilidade com a frequência. A função de Cole-Cole (1941) [9] é uma destas, sendo expressa por:

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1-\alpha}} \quad (3.26)$$

onde α é um parâmetro no intervalo $0 < \alpha < 1$. Na figura 3.3 é representado o comportamento da função susceptibilidade de Cole-Cole [9], onde $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ apresentam-se paralelas em representação log-log, acima da frequência de pico ω_p .

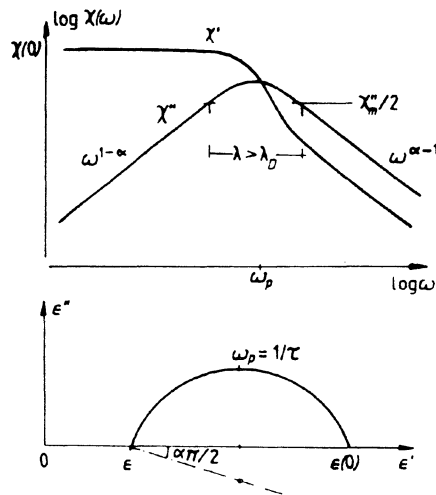


Figura 3.3: Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade referente a equação (2.26) e sua representação no diagrama de Cole-Cole [30]

A função de Cole-Cole [9] é simétrica em torno da frequência de pico, ω_p . Entretanto, tem sido observado que os sistemas reais apresentam um comportamento assimétrico em torno de ω_p . Este fato levou Davidson e Cole (1951) [10] a propor a seguinte expressão para a função susceptibilidade,

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{\left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p}\right)^\beta} \quad (3.27)$$

com o parâmetro β no intervalo $0 < \beta < 1$. Na figura 3.4 é ilustrada a forma assimétrica da relaxação da função susceptibilidade de Davidson-Cole [10] e o comportamento paralelo de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ acima da frequência de pico, ω_p .

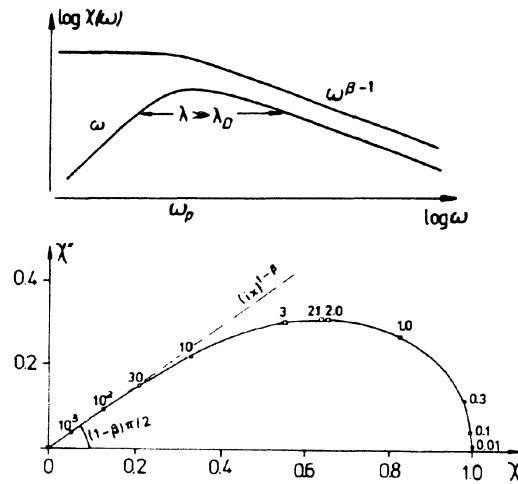


Figura 3.4: Representação da dependência das partes, real e imaginária da susceptibilidade correspondente a função susceptibilidade de Davidson-Cole e sua representação no diagrama de Cole-Cole, com $\beta = 0,6$ [30].

Entretanto, surgiram muitos exemplos de comportamento dielétrico que não poderiam ser descritos em nenhum dos modelos anteriores. Por esta razão Havriliak e Negami (1966) [11,32] introduziram um modelo, que consistia da combinação das expressões de Cole-Cole [9] e Davidson-Cole [10], e propuseram a seguinte função susceptibilidade:

$$\chi(\omega) \propto \frac{1}{\left[1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-\alpha}\right]^\beta} \quad (3.28)$$

onde os parâmetros α e β estão no intervalo $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$. Comparativamente, os dados experimentais são melhores ajustados utilizando a expressão com dois parâmetros.

Outras expressões empíricas foram propostas para representar a função susceptibilidade, tais como a função de Fuoss-Kirkwood (1941) [33], com a seguinte equação para a parte imaginária da função susceptibilidade:

$$\chi''(\omega) \propto \frac{2 \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^\gamma}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^{2\gamma} \right]} \quad (3.29)$$

onde γ é um parâmetro no intervalo entre $0 < \gamma < 1$. Foi também proposta a função susceptibilidade de Willians-Watts (1970) [34], na forma:

$$\chi(\omega) \propto \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\Gamma(\Delta s)}{(s-1)!} \left[\frac{e^{\left(\frac{-i\Delta\pi}{2} \right)}}{\omega^\Delta \omega_p^{-\Delta}} \right]^s \quad (3.30)$$

onde Δ é um parâmetro no intervalo $0 < \Delta < 1$.

Deve ser salientado que os parâmetros α , β , γ e Δ nas expressões anteriores, não possuem significado físico. Tem sido sugerido que a função susceptibilidade pode também ser expressa com modelos (Garton 1946, Frohlich 1955, Macdonald 1963) [30] que tentam explicar o comportamento dielétrico através de uma distribuição de tempos de relaxação. Estes modelos consideram a resposta dielétrica como uma soma de respostas de Debye, através de uma função de distribuição $f(\tau)$, sendo expressa por [30]:

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{f(\tau)}{(1 + i\omega\tau)} d\tau \quad (3.31)$$

Na figura 3.5 é representada graficamente a construção da distribuição de tempos de relaxação de Debye, no domínio da frequência.

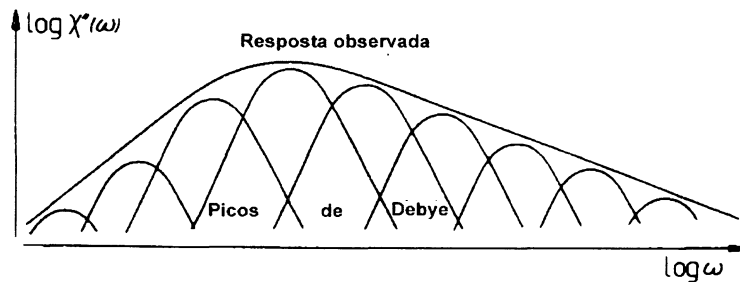


Figura 3.5: Representação da distribuição de tempos de relaxação de Debye compondo a forma assimétrica da resposta dielétrica observada [30].

Mais tarde, Jonscher [12] propôs o modelo de relaxação “universal”, onde a função susceptibilidade também é expressa em termos de dois parâmetros. Segundo este modelo, o comportamento de todos os dielétricos sólidos seguem uma lei “universal”, caracterizada por duas leis de potência fracionais independentes, uma acima e outra abaixo da frequência de pico ω_p ,

$$\chi''(\omega) = \tan\left(\frac{m\pi}{2}\right) [\chi(0) - \chi'(\omega)] \propto \omega^m \quad \text{para } \omega \ll \omega_p \quad (3.32)$$

$$\chi''(\omega) = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \chi'(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{para } \omega \gg \omega_p \quad (3.33)$$

onde os expoentes n e m encontram-se no intervalo:

$$\begin{aligned} 0 < n < 1 \\ 0 < m < 1 \end{aligned} \quad (3.34)$$

Uma consequência das expressões (3.32) e (3.33) é de que na região de alta frequência (acima de ω_p), as partes real e imaginária da função susceptibilidade mantêm uma razão constante, independente da frequência:

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (3.35)$$

Portanto em uma representação log-log, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ comportam-se como duas linhas paralelas. Por outro lado, na região de baixa frequência (abaixo de ω_p), obtém-se a seguinte razão:

$$\frac{\chi''(\omega)}{\Delta\chi'(\omega)} = \tan\left(\frac{m\pi}{2}\right) \quad (3.36)$$

onde $\Delta\chi'(\omega) = \chi(0) - \chi'(\omega)$ é chamada de *decréscimo dielétrico*. Combinando as leis de potência, equações (3.32) e (3.33), Jonscher [30] propôs uma lei empírica, válida para as regiões abaixo e acima da frequência de pico ω_p , expressa por:

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n}} \quad (3.37)$$

Ainda dentro de seu modelo, Jonscher [30,35] demonstrou um outro comportamento dielétrico, chamado de *Dispersão em Baixa Frequência (LFD)* ou processo *Quasi-DC (QDC)*. O

processo QDC pode ser encontrado em sistemas dominados por portadores, nos quais cargas eletrônicas ou iônicas fazem a contribuição dominante para a polarização. Como característica deste processo, nenhum pico de perda é observado. Verifica-se, no entanto, o aumento progressivo da resposta do sistema com o decréscimo da frequência. Tal comportamento obedece a equação (3.33), numa região abaixo da frequência crítica ω_c com o expoente n apresentando um pequeno valor. Consequentemente, de acordo com a equação (3.35) na região abaixo de ω_c , $\chi''(\omega) > \chi'(\omega)$, o sistema apresenta grandes perdas dielétricas. Na região da frequência crítica ω_c ocorre a transição do expoente n , este passa a assumir um valor maior. O processo QDC pode ser então representado na forma [35]:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} \quad \text{para} \quad \omega \ll \omega_c \quad (3.38)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} \quad \text{para} \quad \omega \gg \omega_c \quad (3.39)$$

Um outro tipo de resposta dielétrica foi ainda apontado por Jonscher [30], denominado perda plana (“flat-loss”). Neste caso, observa-se um comportamento de perdas quase independente da frequência, com o exponte $n \rightarrow 1$. Este comportamento é observado em sistemas com perdas muito baixas. Na figura 3.6 é ilustrada a dependência da função susceptibilidade com a frequência em sistemas dielétricos “universais” e na figura 3.7 é mostrada a influência da variação dos parâmetros sobre a curva $\chi''(\omega)$, e na Tabela 2 é apresentado um resumo dos processos de relaxação dielétrica.

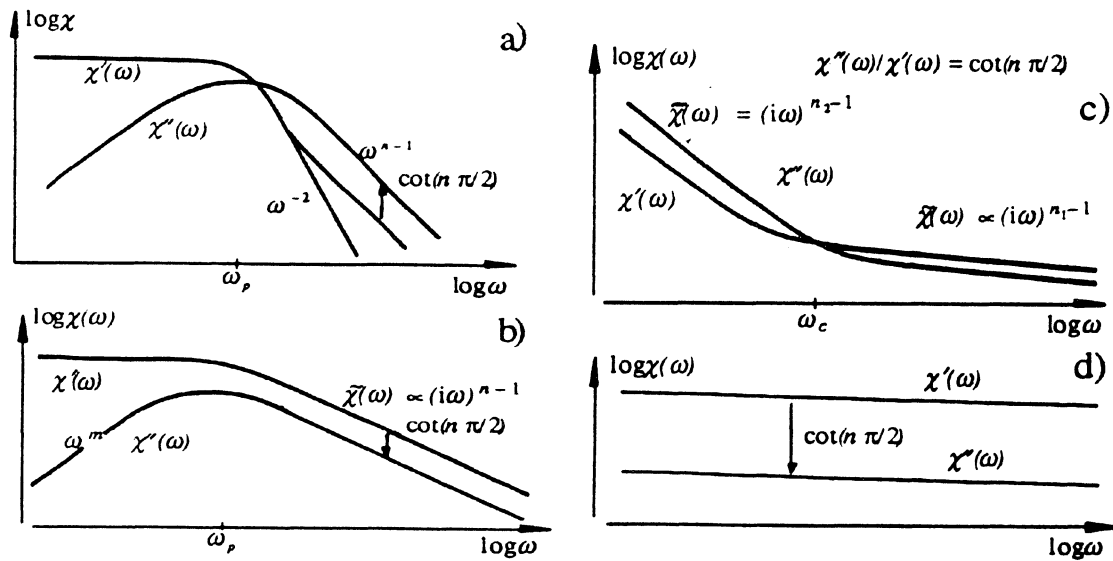


Figura 3.6: Representação de sistemas “universais”: (a) é mostrado um comportamento “próximo de Debye” onde $n \ll 1$ e $m \approx 1$, e também um comportamento “Debye puro”, em (b) um pico de perda para um sistema dipolar generalizado, em (c) a ocorrência de um processo QDC e (d) comportamento perda plana (“flat loss”) em um material com baixa perda dielétrica [35].

De acordo com Jonscher [30,35], a interpretação da resposta dielétrica “universal” pode ser realizada em duas etapas:

- *Proposição de um critério de energia como justificativa da lei de potência fracionada;*
- *Identificação da natureza do processo físico envolvendo dipolos ou cargas em sistemas que relaxam.*

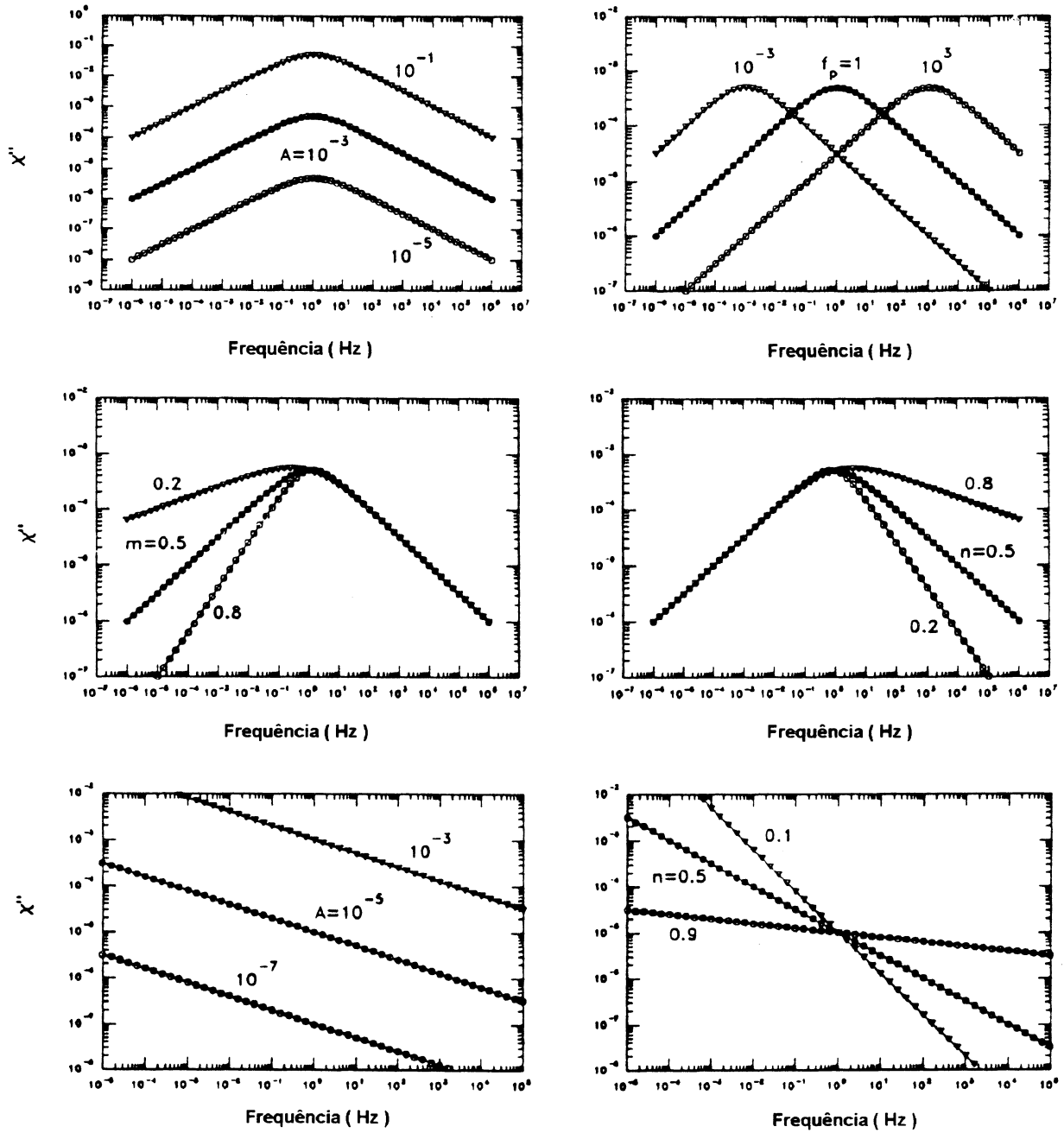


Figura 3.7: Representação do comportamento de vários parâmetros da lei de relaxação “universal”, onde A é uma constante: os dois últimos gráficos ilustram o processo QDC [36].

Tabela 2 [35]: RESUMO DOS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA			
Tipo de Resposta	Exemplos	Interpretações	Comentários
Debye	“Dispersão Gigante” em ferroelétricos	Domínios únicos não tem com que interagir	Exemplo único
“Próximo” de Debye	Junções p-n e diodos Schottky em silício de alta pureza	Interações fracas dominadas termicamente, com pequena interação	Sistemas altamente “diluídos”
	Sistemas líquidos densos tais como líquidos polares e vidros acima de T_g	Interações Coulombianas fracas, devido a forte blindagem	Sistemas muito densos
Picos de perda com maior alargamento	Sistemas mais “sólidos”, e.g., vidros acima de T_g	Forte interação devido a rigidez do sistema	
	Junções p-n de “média” densidade de impureza	Interações Coulombianas entre “traps” próximas entre si, mas com blindagem não muito efetiva	Os níveis profundos são muito efetivos
Perda plana (“Flat loss”)	Cerâmicas “duras” puras	Forte interação Coulombiana, devido a baixa densidade	
	Polímeros com poucas impurezas polares	Fortes interações ao longo das cadeias	
	Junções de diodos Zener fortemente dopados	Possíveis fortes interações via geração de plasmon	Um paradoxo
Não há picos de perda	Alta frequência, perdas pequenas a médias $n_1 \approx 0.6 \sim 0.8$	Transporte negligível, fraca blindagem devido a alta densidade de portadores	Sistemas dominados por portadores de carga
	Processo QDC (alta perda na resposta dielétrica) $n_2 \approx 0$	Processo dominado por transporte eletroquímico	
Liberação de elétrons de armadilhas (“traps”)	Decaimento da luminescência geralmente com pequenos valores de n	“Altas perdas” aparentes, explicada pela geometria 3-D (?)	
	Decaimento da foto-voltagem em junções p-n com n próximo da unidade	“Baixas perdas” aparentes explicadas por aproximação da geometria 2-D (?).	

A primeira etapa é atingida pela verificação de que a equação (3.35), independente de qualquer modelo físico em particular, possui como consequência um critério de energia macroscópica dado por:

$$\frac{W_L}{W_S} = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (3.40)$$

onde, W_L e W_S , são respectivamente, a energia no pico e a energia perdida por radiano [30,35].

A condição necessária e suficiente para a validade das equações (3.35) e (3.40) é de que toda energia perdida na reorientação de dipolos ou cargas liberadas (“hopping charge”), independe da razão com que estas reorientações ocorrem, sendo válida dentro de amplos limites. Este critério de energia está baseado em duas suposições: (i) a reorientação dipolar em sólidos, necessariamente é realizada por movimentos discretos; e (ii) toda a reorientação dipolar que contribua para $\chi'(\omega)$ deve proporcionalmente contribuir para $\chi''(\omega)$ [30,35].

A segunda parte da interpretação da resposta dielétrica “universal”, refere-se a identificação da natureza dos processos físicos em sistemas que relaxam. Certos processos físicos tais como, salto protegido (“screened hopping”), perdas dielétricas nos polímeros, relaxação dipolar, cargas aprisionadas (“charge trapping”) e modelos eletroquímicos de QDC ou LFD, obedecem o critério de energia (equação 3.40) e, consequentemente, a lei de relaxação “universal” [35]. Tais processos são ilustrados esquematicamente na figura 3.8.

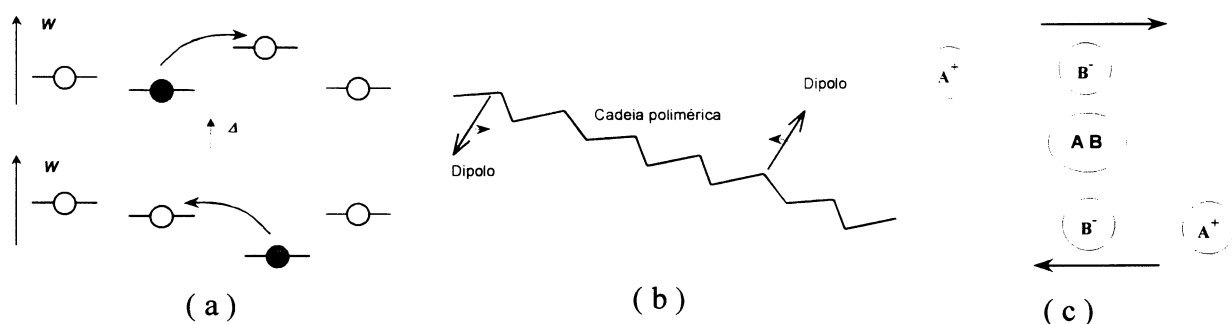


Figura 3.8: Representação esquemática dos processos físicos que obedecem o critério de energia: (a) o modelo salto protegido (“screened hopping”), (b) impurezas distantes em uma cadeia de polímero não polar e (c) um modelo eletroquímico de QDC [35].

O modelo relativamente recente proposto por Dissado e Hill (1984) [13,37-39] é considerado talvez a forma mais elaborada de abordar a teoria de relaxação dielétrica. O modelo de Dissado-Hill apresenta um caráter intermediário entre o tratamento microscópico e macroscópico, baseando-se em considerações da mecânica quântica. Segundo este modelo, o

meio material é composto por aglomerados ou domínios (“clusters”), formado por regiões espacialmente limitadas dotadas de ordem estrutural parcialmente regular de unidades individuais. Neste caso, dois tipos de interação são observadas, o movimento intra-domínio e o movimento de troca inter-domínio. Estes tipos de movimentos contribuem individualmente para as características da forma final da função susceptibilidade.

O modelo de Dissado-Hill descreve a relaxação dipolar [13,38] e o processo QDC [39]. Para o modelo de relaxação dipolar [13,38], no movimento intra-domínio, um dipolo relaxa exponencialmente ($e^{-t/\tau}$), de acordo com o modelo de Debye [7], o que afetará o campo elétrico visto pelos outros dipolos vizinhos. Neste caso os dipolos vizinhos podem também relaxar exponencialmente, afetando o campo elétrico visto pelo primeiro dipolo. Portanto, o efeito global será de uma relaxação dipolar individual sob a forma $e^{-t/\tau}$ e um comportamento simultâneo t^{-n} para a relaxação do momento de dipolo do domínio. O movimento de troca inter-domínio possui um alcance maior do que movimento anterior, isto se deve a interconecção que ocorre entre os dipolos da borda do domínio com os domínios periféricos. Tal situação pode ser visualizado no esquema mostrado na figura 3.9.

Para derivar a função susceptibilidade, Dissado e Hill [13,37-39] consideraram uma estrutura ideal com perturbações sendo impostas. A descrição das interações dos movimentos intra-domínio é realizada através dos métodos de segunda quantização. O comportamento da relaxação é determinado através da evolução da equação de um oscilador harmônico amortecido, na qual perturbações são consideradas para permitir a formação de domínios; os detalhes matemáticos serão omitidos aqui. De acordo com Dissado-Hill [38], levando em conta as considerações acima, a lei de potência fracionada pode ser obtida, ou seja $\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1}$, com n necessariamente no intervalo $0 < n < 1$ estando associado à estrutura média dos domínios. Em estruturas com alto grau de ordem formado somente por domínios completamente correlacionados, o expoente n exibe valores $n \rightarrow 1$. Por outro lado, em estruturas com elevado grau de desordem, caracterizados pelos constituintes relaxando independentemente sem a formação de domínios, o expoente n exibe valores $n \rightarrow 0$. Deve ser observado que se o expoente n apresenta o valor limite $n = 0$, o sistema corresponde ao comportamento de Debye [7].

Para o movimento de troca inter-domínio, Dissado-Hill [38] consideram a complexa organização estrutural dos sólidos [37], onde o volume interno do material é formado por domínios submacroscopicamente dimensionados. Estes domínios caracterizam um nível de organização estrutural, definindo uma superestrutura. Os conceitos introduzidos até aqui podem ser ilustrados na morfologia macroscópica dos polímeros semi cristalinos onde as moléculas

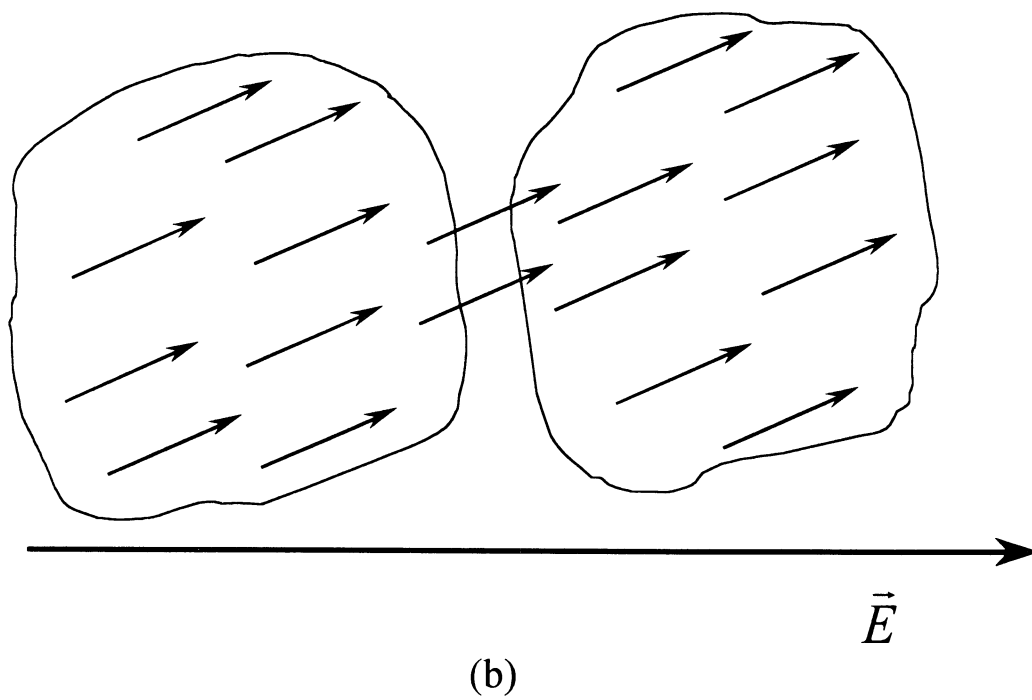
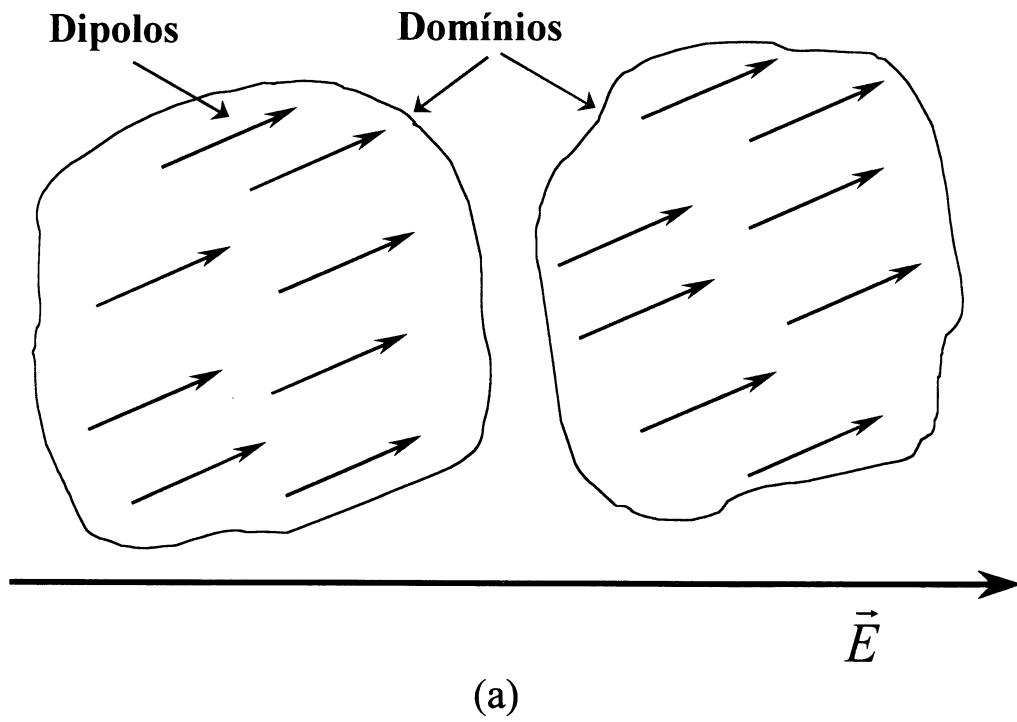


Figura 3.9: Representação esquemática dos mecanismos de (a) movimento intra-domínio e (b) troca inter-domínio, no modelo de domínios de Dissado-Hill para relaxação dielétrica [44].

formam cadeias dobradas (“folded chains”), com os cristais lamelares formando um nível de organização os quais se agregam em torno de esferulitas. As esferulitas de tamanhos diferentes estão conectadas entre si através de regiões amorfas caracterizando a morfologia macroscópica do polímero. Dissado-Hill [38] mostraram que para o caso do movimento de troca inter-domínios, a função susceptibilidade apresenta um comportamento da lei de potência fracionada ω^m , onde m está no intervalo $0 < m < 1$. O parâmetro m representa o grau de ordem estrutural, desta vez na escala maior dos domínios. Assim, para valores $m \rightarrow 0$ a variedade de domínios se aproxima de uma rede ideal, enquanto que para $m \rightarrow 1$ representa uma ampla distribuição de estruturas de domínios. A função susceptibilidade dinâmica total proposta por Dissado-Hill [38] é dada pela resposta de um único domínio (movimento intra-domínio), caracterizada pela média sobre a distribuição de domínios (troca inter-domínio).

$$\chi(\omega) \propto \left(1 + \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n} {}_2F_1\left[1-n, 1-m, \left(\frac{\omega_p}{\omega_p + i\omega}\right)\right] \quad (3.41)$$

onde a função ${}_2F_1$ é a função hipergeométrica gaussiana. Os limites assintóticos da função susceptibilidade de Dissado-Hill [13,38], equação (3.41), correspondem à lei de relaxação “universal”, expressões (3.32) e (3.33) propostas por Jonscher [30,35].

O fenômeno QDC ou LFD é caracterizado por um processo de condução parcial verificado em sistemas dominados por portadores de cargas. No modelo de Dissado-Hill [39], o tratamento é similar a aproximação feita para sistemas dipolares, exceto que agora trata-se de sistemas contendo portadores de carga. É importante enfatizar que a diferença entre um processo QDC e um aparecimento de um processo de condução DC em regiões de frequências mais baixas, é que a condução é caracterizada por:

$$\chi'(\omega) \rightarrow \text{constante} \quad (3.42)$$

$$\chi''(\omega) \propto \frac{\sigma_{DC}}{\omega} \quad (3.43)$$

onde σ_{DC} é a condutividade elétrica independente da frequência. Similarmente, para regiões de frequências mais altas a polarização interfacial de Maxwell-Wagner tem sido utilizada para prever o seguinte comportamento:

$$\chi'(\omega) \propto \omega^{-2} \quad (3.44)$$

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{-1} \quad (3.45)$$

onde a razão $\chi''(\omega)/\chi'(\omega)$ é proporcional à frequência. O modelo de Dissado-Hill [39], pelo contrário, considera um sistema onde o movimento dos portadores de cargas dentro de um comprimento de correlação ζ , formando um único domínio, é cooperativo. Este modelo [39] divide a resposta em comportamento em tempos curtos ou altas frequências, ocorrendo em regiões acima da frequência ω_c (movimento intra-domínio), e comportamento em tempos longos ou baixas frequências, em regiões abaixo de ω_c (movimento de troca inter-domínio). No movimento intra-domínio, a resposta em alta frequência do processo QDC apresenta basicamente o mesmo tratamento matemático para o modelo dipolar [13,38], fornecendo a mesma forma da função susceptibilidade, ou seja, ω^{n-1} , com o expoente n no intervalo $0 < n < 1$. O expoente n está associado novamente a ordem do domínio, isto é, pequenos valores de n correspondem a um domínio altamente irregular, o qual pode ser causado, por exemplo, pela presença de um íon intersticial. Entretanto, grandes valores de n correspondem a uma estrutura altamente organizada.

Por outro lado, o movimento de troca inter-domínio é diferente do modelo dipolar, no sentido de que no processo QDC, cargas são fisicamente trocadas entre domínios. Portanto, quando um íon salta para um sítio disponível a uma distância maior do que o tamanho do domínio, é estabelecido um transporte de carga, considerado aqui como um deslocamento de carga efetiva de um domínio doador (ionizado) para um domínio receptor (carregado). Consequentemente, uma variedade de domínios exibindo uma distribuição de sítios ocupados fica estabelecida. Para esta situação, a expressão matemática para a função susceptibilidade apresenta o comportamento da lei de potência fracionada, sob a forma, ω^{-p} , onde p está no intervalo $0 < p < 1$ [39]. Pequenos valores de p , indicam a presença de domínios quase idênticos, enquanto que para grandes valores de p , verifica-se o alargamento da curva de distribuição de clusters. Portanto, o aumento de p implica em flutuações na troca inter-cluster e o consequente transporte de carga efetiva sob longas distâncias afetando assim muitos clusters com o transporte realizado. Como no modelo dipolar [32], levando em conta os processo envolvendo os movimentos intra-domínio e movimento de trocas inter-domínio, a função susceptibilidade do sistema pode ser expressa como [39]:

$$\chi(\omega) \propto \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right)^{1-n} {}_2F_1 \left[1-n, 1+p, 2-n \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega} \right) \right] \quad (3.46)$$

onde a frequência ω_c é a transição, no processo QDC, da alta frequência para baixa frequência. Para as regiões de alta e baixa frequência, com relação a ω_c , as formas assintóticas da equação (3.46) são expressas por:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-p} \quad \text{para} \quad \omega \ll \omega_c \quad (3.47)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{para} \quad \omega \gg \omega_c \quad (3.48)$$

É interessante notar que como no modelo dipolar, novamente as formas assintóticas da expressão (3.46) do modelo de Dissado-Hill [39] são preservadas, quando comparadas com o processo QDC de Jonsher [30,35]. A equivalência entre as notações entre os expoentes de n e p de Dissado-Hill [39] com os expoentes n_1 e n_2 do modelo de Jonsher [30,35] podem ser relacionadas por:

$$p = 1 - n_2 \quad (3.49)$$

$$n = n_1 \quad (3.50)$$

Um modelo estocástico para a explicação da resposta dielétrica “universal” foi proposto recentemente [40-43], baseado na suposição de que dipolos individuais e os meios nos quais estes estão inseridos, não permanecem independentes durante o processo de relaxação. De acordo com este modelo a função resposta dielétrica é expressa por [41]:

$$\phi(t) = \phi_0 \alpha \omega_p (\omega_p t)^{\alpha-1} \left[1 + k (\omega_p t)^\alpha \right]^{-(1+k)/k} \quad (3.51)$$

onde ϕ_0 é uma constante da função resposta $\phi(t)$ e k é um número real positivo. Para o limite de tempos pequenos, a equação (3.51) assume a forma:

$$\phi(t) \cong (\omega_p t)^{\alpha-1} = (\omega_p t)^{-n} \quad (3.52)$$

onde $n = 1 - \alpha$, com n no intervalo $0 < n < 1$. Para o limite de tempos longos, obtém-se:

$$\phi(t) \cong (\omega_p t)^{-(\alpha+k)/k} = (\omega_p t)^{-m-1} \quad (3.53)$$

onde $m = \alpha/k$, pertencendo ao intervalo $0 < m < 1$ se $\alpha < k$. Portanto, a equação (3.51) concorda em ambos os limites com a lei “universal” de potência fracionada [30,35], e os respectivos expoentes podem ser relacionados por [41]:

$$m = \frac{(1-n)}{k} \quad (3.54)$$

onde $k > 1 - n$ e $0 < n < 1$. No modelo estocástico de Weron [41], o comportamento dos parâmetros n e m nas regiões de alta e baixa frequência apresentam uma relação diferente quando

comparado com o modelo de domínios de Dissado-Hill [38]. Para os casos tipicamente observados é encontrado, $1-n < k \leq 1$, então, $1-n \leq m < 1$. O caso em que $k = 1$, $m = 1-n$ é válida a função Cole-Cole [9]. Ainda, $k = 1-n$, $m = 1$, corresponde a função Davidson-Cole [10]. Se $k > 1$, então $0 < m < 1-n$, correspondendo a poucos casos de dados experimentais observados. Na figura 3.10 são mostrados três picos de perdas arbitrários, a primeira situação obedece o critério de Weron [40] com $1-n < m$, a segunda situação corresponde ao caso limite da função Cole-Cole [9] onde $1-n = m$, e, finalmente, um comportamento atípico de perda dielétrica é apresentado.

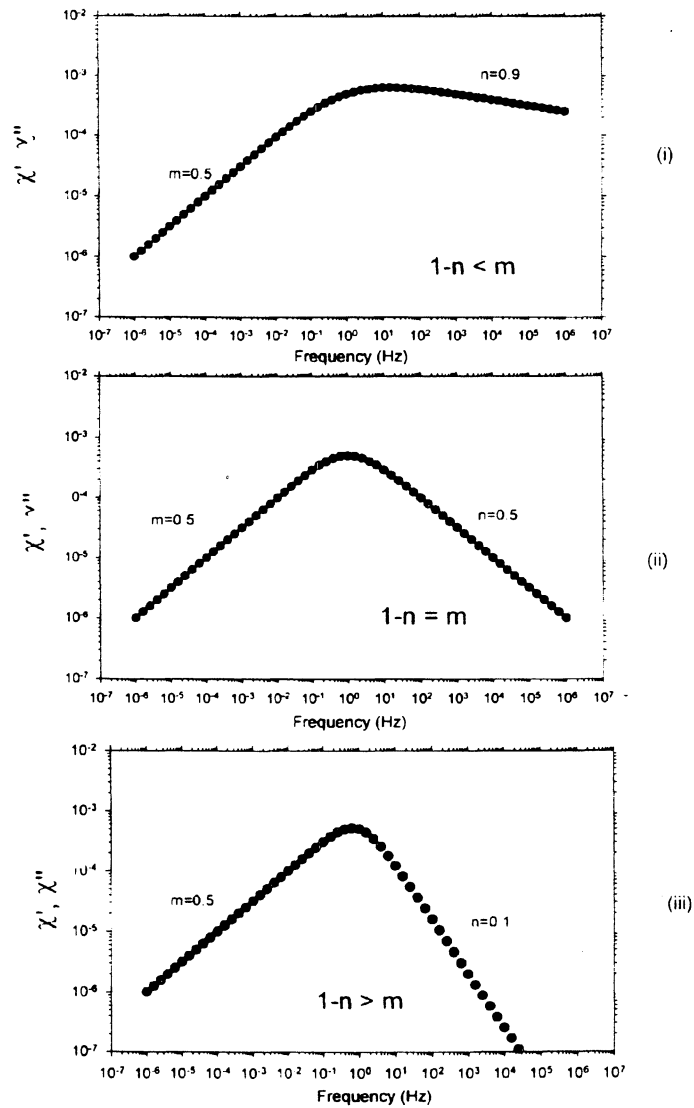


Figura 3.10: Representação da função de relaxação de Jonsher: (i) usando o critério de Weron ($1-n < m$), (ii) função Cole-Cole ($1-n = m$) e (iii) comportamento menos típico de perda ($1-n > m$) [44].

3.3 Resposta Dielétrica no Domínio do Tempo

Para abordar a resposta dielétrica no domínio do tempo, é definido inicialmente uma função degrau de um campo elétrico aplicado, onde:

$$E(t) = 0 \quad \text{para } t < 0 \quad (3.55)$$

$$E(t) = E_0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.56)$$

A resposta em polarização, da equação (3.13), pode ser expressa por [30]:

$$P(t) = \varepsilon_0 E_0 \int_0^t \phi(\tau) d\tau \quad (3.57)$$

A densidade de corrente de carga resultante, $J_c(t)$, que flui através do dielétrico é dada por:

$$J_c(t) = \varepsilon_0 E_0 [\delta(t) + \phi(t)] + \sigma_0 E_0 \quad (3.58)$$

onde $\sigma_0 E_0$ é a densidade de corrente de condutividade direta. De acordo com a equação (3.58), a densidade de corrente de carga, $J_c(t)$, é formada por três componentes:

- A função delta $\delta(t)$, que é a resposta instantânea do “espaço livre”, contido no volume do dielétrico;
- A densidade de corrente de absorção, $\varepsilon_0 E_0 \phi(t)$, o termo representa o atraso da resposta dielétrica do meio material;
- Uma densidade de corrente de condução em estado permanente, $\sigma_0 E_0$, provocada pela condutividade DC do sistema, a qual irá eventualmente dominar em um tempo infinito.

A função de resposta dielétrica $\phi(t)$ pode ser definida como sendo a resposta do dielétrico provocada pela variação da função degrau do campo elétrico aplicado. É necessário estabelecer-se a diferença fundamental entre os processos que originam, a corrente de absorção e a corrente de condução DC. A corrente de absorção surge do rearranjo dos elementos polarizáveis no dielétrico, provocada pela função degrau do campo elétrico aplicado. Esta corrente deve ser nula em tempos infinitos. Em relação a corrente de condução DC, a mesma é ocasionada pelo movimento de cargas “livres” através do material dielétrico de um eletrodo a outro. Além disso, se após decorrer um longo tempo o campo elétrico é removido abruptamente, pode-se observar uma *corrente de descarga* $i_d(t)$, com a mesma forma funcional da curva de corrente de carga, com sinal oposto e sem a participação da corrente de condução DC, (figura 3.10). A medida desta corrente é uma maneira conveniente de determinar a função resposta $\phi(t)$, devido ao fato de que a corrente de condução DC não está incluída.

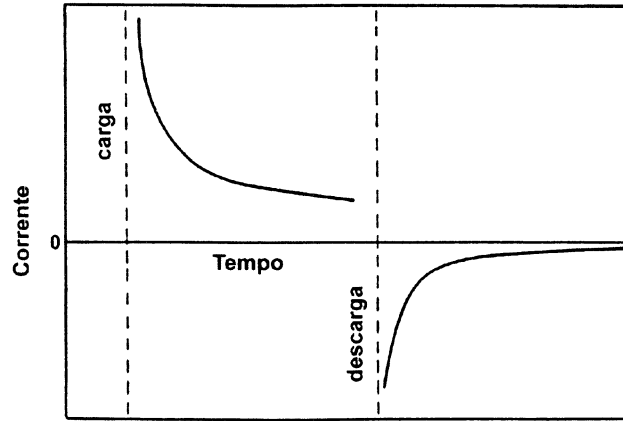


Figura 3.10 : Representação gráfica das correntes de carga e descarga em um material dielétrico [35]

Devido o princípio da superposição, válido para sistemas lineares, a corrente de carga não tende a um valor zero em um tempo suficientemente longo e, portanto, a corrente de descarga exibe um efeito sobreposto de polarização contínua. Jonscher [30] ressalta que o tempo de carga de ser de pelo menos dez vezes maior do que o tempo desejado para a medida da corrente de descarga.

A forma exata da função resposta dielétrica, $\phi(t)$ tem sido objeto de intensa pesquisa durante este século [31]. Inicialmente Debye (1929) [7], considerando um sistema ideal, propôs uma forma exponencial para, $\phi(t)$, dada por:

$$\phi(t) \propto e^{(-t/\tau)} \quad (3.59)$$

onde τ é o tempo de relaxação do sistema. Entretanto, para sistemas não ideais uma melhor aproximação para a função $\phi(t)$ foi apresentada por Curie von-Schweidler [45] sob a forma:

$$\phi(t) \propto t^{-n} \quad (3.60)$$

com o expoente n no intervalo $0 < n < 1$. Outras funções de resposta dielétrica no domínio do tempo foram propostas, como revisto por Bottcher [46]. Limitamo-nos aqui a apresentar a resposta “universal” no domínio do tempo de Jonscher [35]. De acordo com Jonscher [35], resposta “universal” dielétrica no domínio do tempo que abrangendo os picos de perda dipolar e o processo QDC, podem ser representados pela corrente de descarga em função do tempo, dada por:

$$i_d(t) \propto t^{-s} \quad 0 < s < 2 \quad (3.61)$$

com o expoente s apresentando diversos valores nos intervalos de tempos curtos e tempos longos conforme mostrado na tabela 3 [35]:

Tabela 3 [35]: VALORES DO EXPOENTE s		
SISTEMA	Tempos curtos ($t \ll 1/\omega_{c,p}$)	Tempos longos ($t \gg 1/\omega_{c,p}$)
Dipolos	$s = n$	$s = 1 + m$
Cargas		$s = 1 - p, p \ll 1$
“Próximo” de Debye	$s \rightarrow 0$	$s \rightarrow 2$
Debye	$\text{Exp}(-\omega_p t)$	

Como pode ser observado na Tabela 3, a resposta dipolar e o processo QDC apresentam o mesmo comportamento em tempos curtos. Por outro lado, em tempos longos, sistemas dipolares mostram uma acentuada dependência com a lei de potência, enquanto que os sistemas dominados por portadores apresentam uma lenta dependência com o tempo. Tais comportamentos podem ser observados graficamente na figura 3.11.

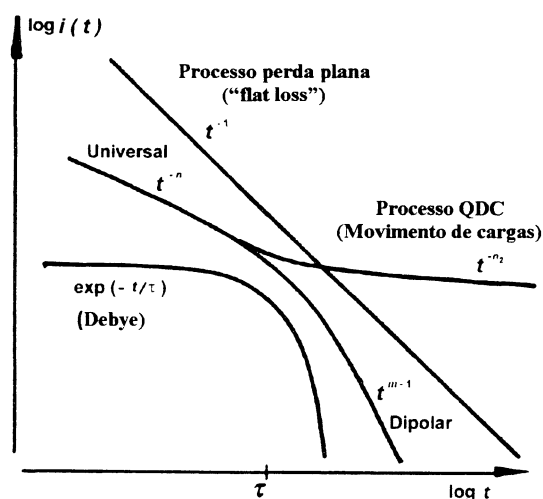


Figura 3.11: Representação da resposta dielétrica “universal” no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de perda plana (“flat loss”) e uma resposta exponencial de Debye [35]

Uma série de mecanismos têm sido propostos para explicar a lei de potência observada experimentalmente no comportamento dielétrico no domínio do tempo. Devem ser citadas: (i) polarização dos eletrodos, (ii) orientação dipolar, (iii) injeção de cargas levando a efeitos de cargas espaciais aprisionadas em armadilhas (“traps”), (iv) tunelamento de cargas de eletrodos para armadilhas (“traps”) vazias e (v) saltos de portadores de carga de um estado localizado para outros estados [47-49].

Fundamentalmente, as respostas tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência podem ser relacionadas. Tal relação possibilita estender as medidas de espectroscopia dielétrica para intervalos de frequências mais baixas, onde as técnicas experimentais usuais apresentam limitações. Uma estimativa freqüentemente utilizada é a chamada aproximação de Hamon (1952) [50]. Hamon [50] mostrou que a dependência em frequência da parte imaginária da susceptibilidade, $\chi''(f)$, pode ser relacionada com a corrente de descarga dependente do tempo, $i_d(t)$, por:

$$\chi''(f) = \frac{i_d(t)}{2\pi f C_0 V} = \frac{i_d(0.1/f)}{2\pi f C_0 V} \quad (3.62)$$

onde V é a tensão aplicada e $f = 0.1/t$ é a frequência de Hamon. A aproximação de Hamon é válida, para tempos bem menores e bem maiores do que o tempo de relaxação do sistema, e quando o expoente da curva de descarga não excede o valor de 1,3 [51].

CAPÍTULO IV

EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das Amostras e Envelhecimento

As amostras de polietileno de baixa densidade (LDPE) apresentam-se sob a forma plana com uma espessura aproximada de $60\mu\text{m}$, metade delas sendo preenchidas com aproximadamente 3% (em peso) de negro de carbono (“carbon black”) (figura 4.1). Inicialmente as amostras de LDPE são cortadas nas dimensões de cerca de $4,5 \times 4,5\text{cm}$, sendo em seguida cuidadosamente limpas em álcool isopropílico.

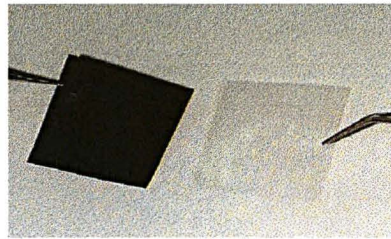


Figura 4.1: Aspecto das amostras planas de polietileno (LDPE) com e sem negro de carbono.

No processo gradual de envelhecimento as amostras estão sujeitas a radiação ultravioleta (UV), cuja principal componente é de 254nm (ver figura 4.2), a temperatura ambiente e umidade relativa do ar em torno de 60%, por um período de tempo de até 500 horas, sendo retiradas aos pares (uma com e outra sem negro de carbono) a cada 50h.

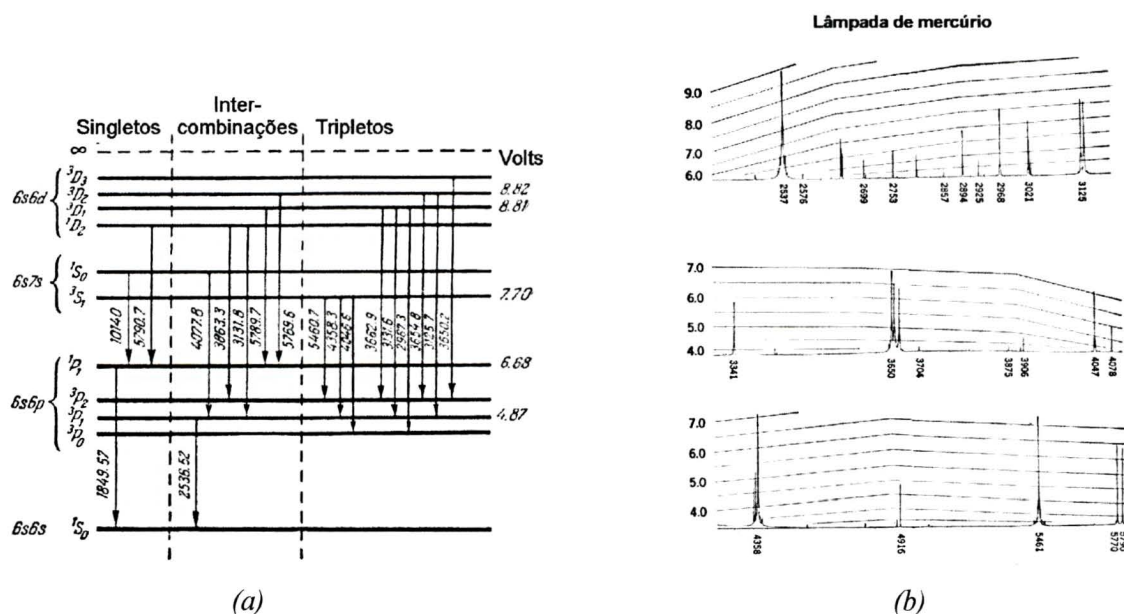


Figura 4.2: Espectro de uma lâmpada de mercúrio, onde são mostrados em (a) níveis de transição, e em (b) intensidades e bandas de emissão.

Dentro da câmara de envelhecimento (figura 4.3), as amostras estão dispostas a uma distância de cerca de 5cm de uma lâmpada tubular de mercúrio de 6W de potência.



Figura 4.3: À esquerda, aspecto da câmara de envelhecimento de UV com o cilindro de N_2 , à direita, detalhe da lâmpada de UV e a disposição das amostras de LDPE com e sem negro de carbono.

O envelhecimento ocorre na presença de ar, e também para um tempo de 300 horas em atmosfera inerte de N_2 , mantida através de um fluxo constante de 2ml/s.

As amostras de LDPE com e sem negro de carbono que sofreram o envelhecimento com UV, realizado tanto no ar como em atmosfera inerte, são limpas cuidadosamente com álcool isopropílico. Após tal procedimento, eletrodos de alumínio são depositados sob vácuo em ambas as faces (figura 4.4).



Figura 4.4: Sistema utilizado na preparação dos eletrodos de alumínio nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono.

O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica de baixo vácuo Tettex AG (modelo 2972), que funciona conjuntamente com a bomba difusora Varian, a qual irá produzir alto vácuo

na câmara superior (figura 4.4) onde estão as amostras. A pressão da bomba mecânica é monitorada por um sistema de medida tipo Pirani gauge, enquanto que a pressão da câmara é monitorada por um sistema de medida tipo Penning gauge. Os eletrodos de alumínio depositados na superfície das amostras de LDPE com e sem negro de carbono apresentam um diâmetro de 35mm (figura 4.5).

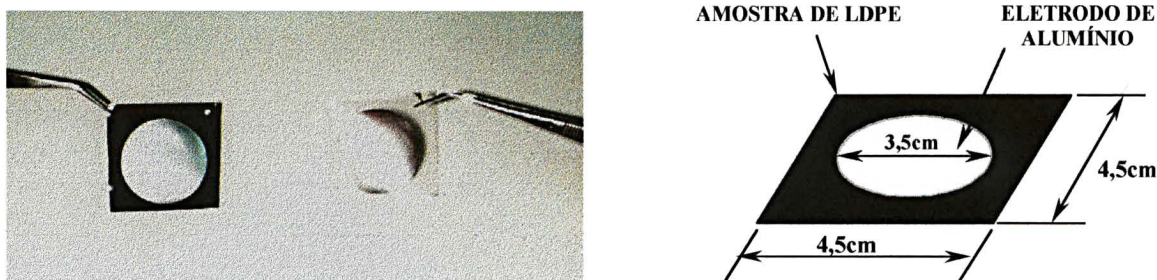


Figura 4.5: À esquerda, pode ser visto o aspecto das amostras de LDPE com e sem negro de carbono, após o processo de deposição de eletrodos de alumínio sob alto vácuo e à direita são apresentadas as dimensões das amostras de LDPE como o eletrodo de alumínio depositado.

Depois de receberem eletrodos, as amostras de LDPE, envelhecidas tanto no ar como em N₂, são armazenadas em ambiente com umidade relativa do ar mantida abaixo de 60%.

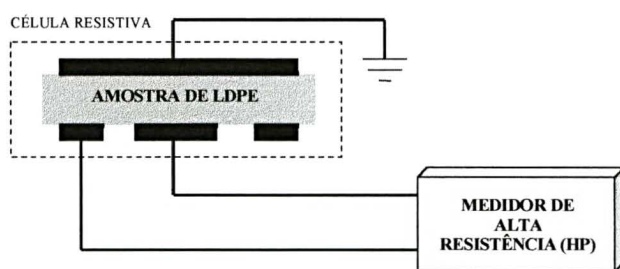
4.2 Técnicas Experimentais

A seqüência de medidas adotada para as amostras planas de LDPE com e sem negro de carbono (NC) foi o seguinte:

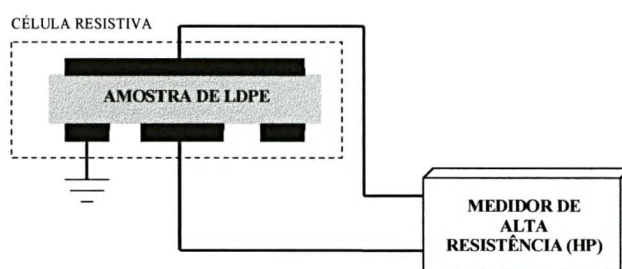
- Antes do processo de envelhecimento foram realizadas medidas de massa, resistividade superficial (ρ_s) e resistividade volumétrica (ρ_v), capacitância e condutância, corrente carga (I_c) e corrente de descarga (I_d), análise físico-química e microscopia eletrônica de varredura.
- Após o envelhecimento, as amostras foram removidas aos pares (uma com e outra sem NC) da câmara de envelhecimento em intervalos regulares de 50h. Então, eletrodos de alumínio foram confeccionados e a série de medidas repetida.

4.2.1 Massa, Resistividade Superficial e Volumétrica

As medidas de massa foram realizadas, utilizando uma balança Sartorius (modelo BP 210S) e a medida de resistividade foi feita com um medidor de alta resistência da HP Hewlett Packard (modelo 4339A). Este instrumento possui uma célula resistiva com eletrodo anel de guarda, onde as medidas de resistividade superficial e volumétrica são realizadas, como mostrado esquematicamente na figura 4.6.



(a)



(b)

Figura 4.6: Diagrama esquemático representando o processo de medida da resistividade (a) superficial e (b) volumétrica

As medidas foram registradas após 60s de aplicação de uma tensão DC de 120V. Deve ser observado que as medidas de resistividade superficial foram feitas nas faces em que as amostras, tanto com como sem NC, sofreram exposição à radiação UV.

4.2.2 Câmara de Aço para Medidas Dielétricas

As medidas dielétricas foram realizadas em uma câmara especial de aço inox, conforme pode ser observada na figura 4.7.

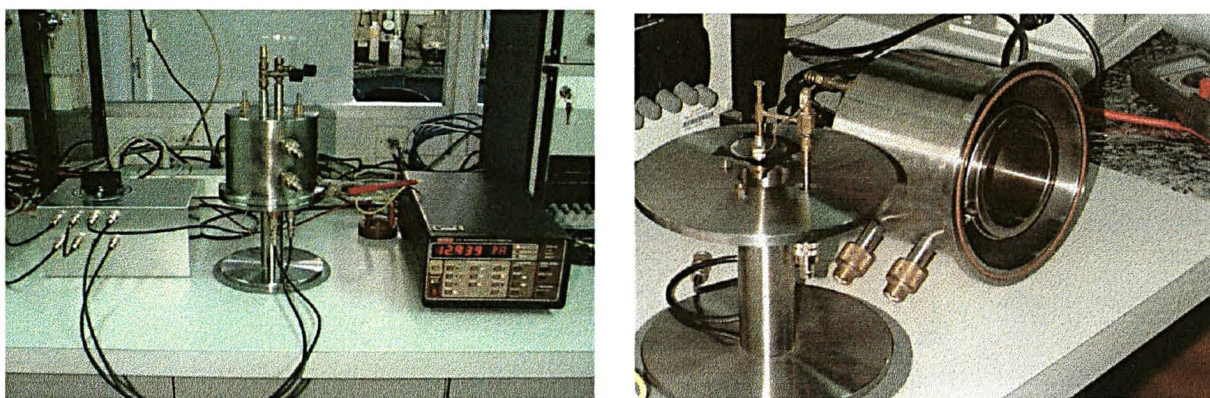


Figura 4.7: Câmara de aço inox especialmente desenvolvida para medidas dielétricas, à direita; o detalhe interno da câmara com uma amostra de LDPE com negro de carbono.

As dimensões da câmara de aço são de 265mm de altura e 145mm de diâmetro. Esta câmara apresenta uma grande versatilidade, sendo dotada de um resistência interna blindada, permitindo aquecer-se a amostra a uma temperatura de até 200°C. A câmara também apresenta a possibilidade de trabalhar com temperaturas baixas, graças ao sistema de entrada nitrogênio líquido, bem como produzir atmosfera inerte, ou ainda, trabalhar-se sob alto vácuo. Dentro da câmara de aço, o contato elétrico com a amostra é feito através de eletrodos de latão sem qualquer ligação com a massa da câmara (figura 4.7), garantindo uma adequada blindagem eletromagnética da amostra. É importante observar que antes das amostras serem colocadas na câmara de aço, eletrodos de alumínio são depositados sob vácuo nas mesmas.

4.2.3 Capacitância e Condutância

As medidas de capacitância e condutância em função da frequência, realizadas nas amostras planas de LDPE com e sem negro de carbono, são feitas através de uma ponte de capacitância de precisão General Radio (modelo 1621) (figura 4.8).

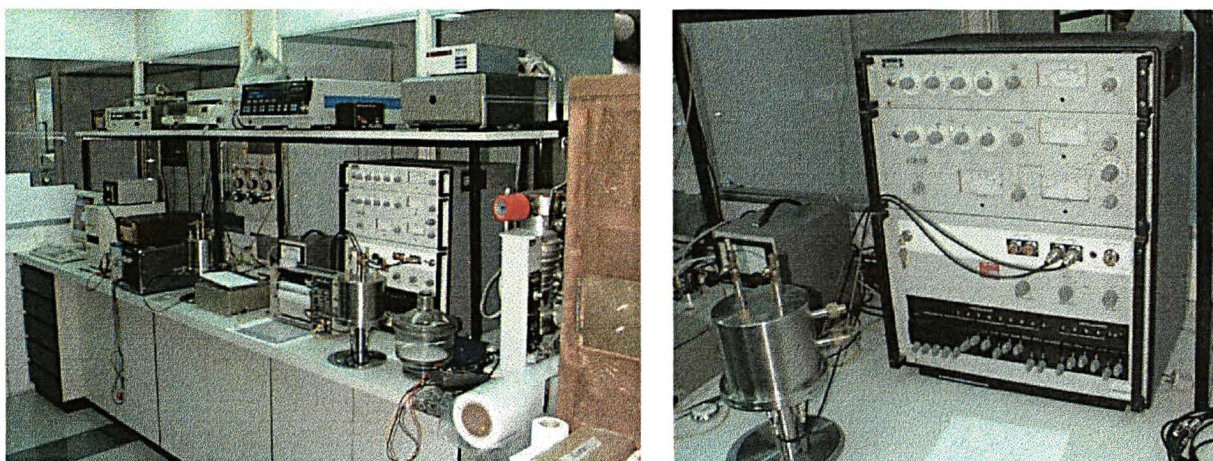


Figura 4.8: Visão geral do laboratório de dielétricos e o detalhe da ponte General Radio, com a qual as medidas de capacitância e condutância foram realizadas.

A ponte de precisão General Radio opera num alcance de frequência entre 10Hz a 10⁵Hz. A câmara contendo a amostra é conectada à ponte através de cabos blindados de baixa capacitância e os valores de capacitância e condutância podem então serem medidos diretamente.

4.2.4 Correntes de Carga e Descarga

As medidas de corrente de carga, I_c , e corrente de descarga, I_d , das amostras de LDPE com e sem negro de carbono são realizadas em câmara de aço, conforme mostrado na representação esquemática da figura 4.9, a temperatura ambiente e umidade em torno de 60%.

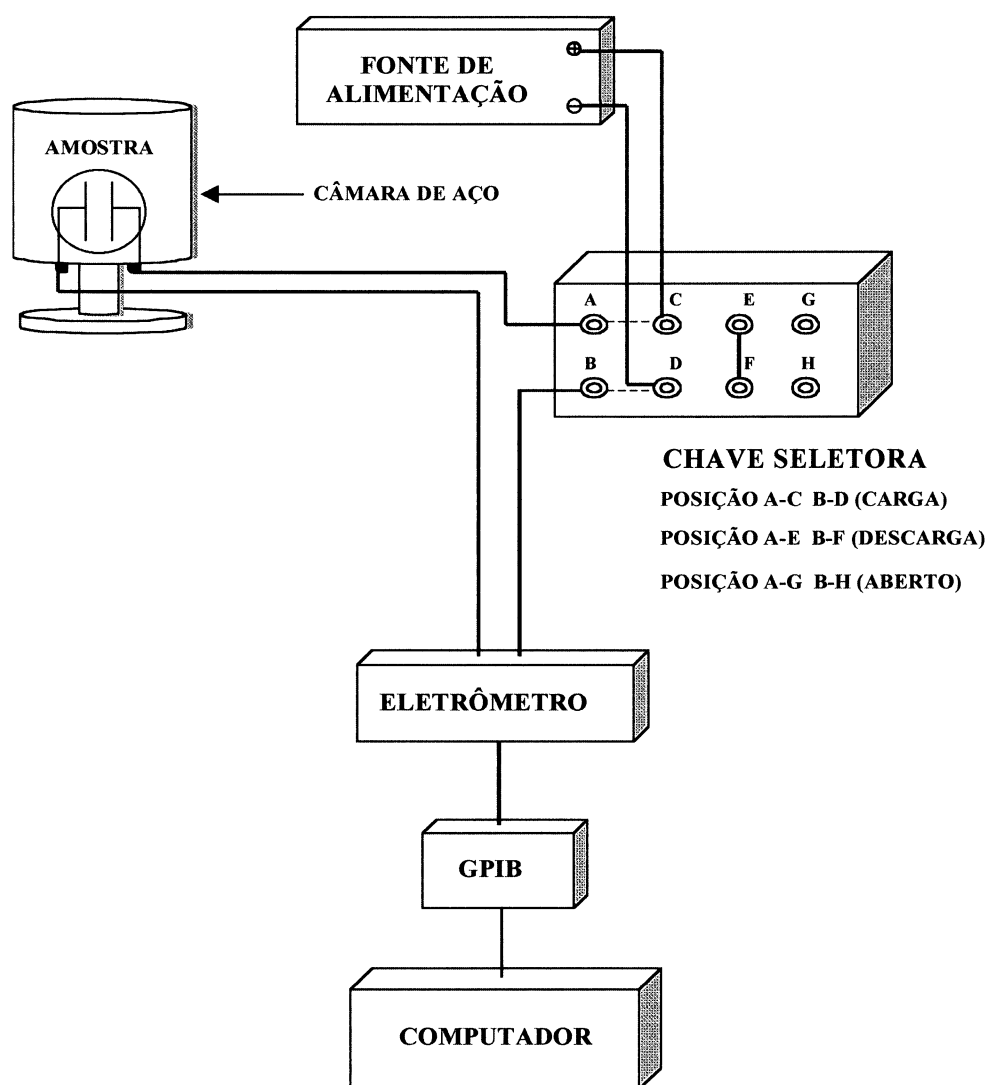


Figura 4.9: Diagrama esquemático representando o processo de medição das correntes de carga e descarga, realizadas nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono.

As amostras são submetidas a um campo elétrico de 2kV/mm produzido por uma fonte DC estabilizada Hewlett Packard HP (modelo 6521A), e as medidas das correntes de carga e descarga são feitas utilizando-se um eletrômetro Keithley (modelo 617). Os dados obtidos das

medidas de corrente de carga e descarga são armazenados em um computador, através de uma placa de aquisição de dados GPIB. A medida de corrente de carga é feita durante um período de 16h, após o qual, o campo é removido e a corrente de descarga é registrada de forma similar a da corrente de carga por 1 hora.

É importante observar que erros da ordem de 6,9% podem ser introduzidos na medida do tempo pelo computador. Além disso, outros erros podem estar presentes devido aos cabos de medida utilizados.

4.2.5 Espectroscopia Dielétrica

Os dados de espectroscopia dielétrica das amostras planas de LDPE com e sem negro de carbono são obtidos através das medidas de capacitância e condutância realizada pela ponte General Radio, em um intervalo de frequência de 10Hz a 10^5 Hz. Os valores das partes real, $\varepsilon'(\omega)$, e imaginária, $\varepsilon''(\omega)$, da permissividade complexa, $\varepsilon(\omega)$, são calculados a partir dos valores medidos de capacitância e condutância com a ponte General Radio através das expressões:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{G(\omega)}{\omega C_0} \quad (4.2)$$

onde C é a capacitância medida, G é a condutância medida e C_0 é a capacitância geométrica, definida como:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.3)$$

onde A , d e ε_0 são, respectivamente, a área e a espessura da amostra e a permissividade no vácuo. Os dados dielétricos no intervalo de frequência entre 10^{-5} Hz a 10^2 Hz são calculados através do transiente de corrente de descarga I_d , utilizando a aproximação de Hamon [50], equação (3.62). Em seguida, os dados dielétricos no intervalo de frequência entre 10^{-5} Hz a 10^5 Hz são combinados e ajustados utilizando-se a função “universal” de Jonscher [30], proposta para representar o comportamento de relaxação dielétrica, mostrada no capítulo III, equações (3.37)-(3.39). Além disso, o ajuste das curvas respeita o critério de Weron [40], no qual os expoentes m e n do modelo de relaxação “universal” de Jonscher [30] estão inter-relacionados (equação 3.54).

Os valores de $\varepsilon'(\omega)$, no mesmo intervalo de frequência, são obtidos numericamente através das relações de Kramers-Kronig, equações (3.19) e (3.20). Os resultados calculados são comparados com os valores medidos de $\varepsilon'(\omega)$ em altas frequências (10Hz a 10^5 Hz), permitindo definir uma “permissividade de alta frequência” $\varepsilon_{\infty\alpha}$ levando em conta todos os processos ocorrendo em frequências mais altas, como foi discutido anteriormente no capítulo III. Usando as equações (3.21), (3.22) e (3.23), os valores das partes real $\chi'(\omega)$ e imaginária $\chi''(\omega)$ da susceptibilidade complexa $\chi(\omega)$, podem ser calculados a partir dos valores medidos das partes real $\varepsilon'(\omega)$ e imaginária $\varepsilon''(\omega)$ da permissividade complexa $\varepsilon(\omega)$. A apresentação gráfica dos dados dielétricos é feita em termos dos valores da parte real e imaginária da susceptibilidade em função da frequência, dentro do intervalo de 10^{-5} Hz a 10^5 Hz em escala log-log [30].

É importante observar que foram feitas tentativas de se utilizar técnicas mais recentes, tais como analisadores de impedância. Entretanto, devido ao LDPE ser um material de baixa permissividade, os erros observados com o uso de tais equipamentos (por exemplo Solartron modelo SI 1260) foram de tal ordem que impossibilitou seu uso. A figura 4.10 mostra o comportamento dielétrico de uma amostra plana de LDPE com NC não envelhecida, medida com um analisador de impedância Solartron (modelo SI 1260), com várias tensões de operação e também com a ponte General Radio (modelo 1621). Pode ser observado que a resposta obtida com a ponte é o padrão em torno do qual oscilam os dados experimentais obtidos com o analisador de impedância.

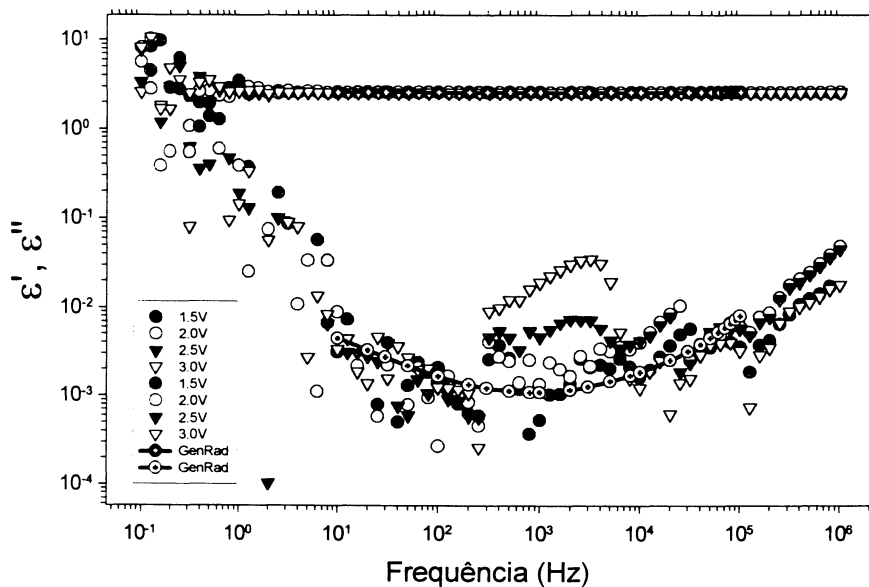


Figura 4.10: Comparação dos dados experimentais obtidos através da medida com uma ponte General Radio com um analisador de impedância Solartron, para diferentes tensões de operação.

4.2.6 Análise Físico-Química

A análise físico-química feita nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono foi realizada com duas técnicas distintas:

- ❑ *Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);*
- ❑ *Análise Térmica.*

As medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bomem (modelo DA8) (figura 4.11).

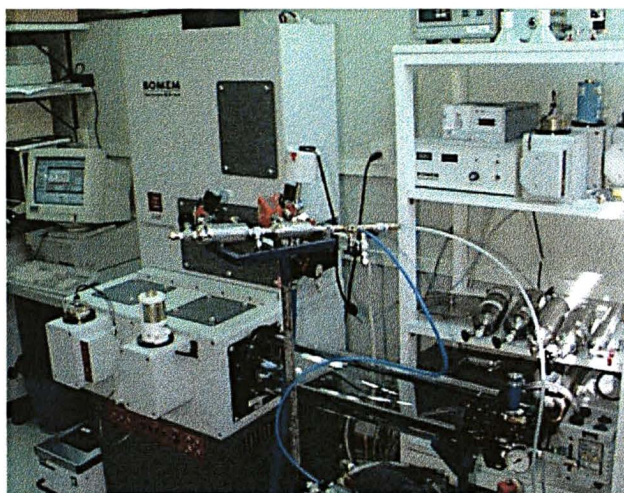


Figura 4.11: Espectrômetro utilizado para obtenção de espectros de FTIR das amostras de LDPE com e sem negro de carbono.

Este espectrômetro é basicamente constituído por uma fonte de luz que emite comprimentos de onda entre 55000cm^{-1} a 4cm^{-1} , um sistema óptico formado por um interferômetro e espelhos móveis e fixos, um sistema de vácuo com 0,2 Torr e um sistema de detecção. A luz quando parte da fonte, ao atingir um espelho divisor tipo Michelson é separada em duas partes, uma incide sob um espelho fixo e outra atinge um espelho móvel, a diferença de caminho óptico gera um processo de interferência. O feixe de luz que sofreu interferência atravessa a amostra sendo detectada por sensores. O sinal gerado pelos sensores é processado através de transformada de Fourier, via software, fornecendo em um monitor de vídeo, um espectro de intensidade de transmissão versus comprimento de onda. O espectro obtido permite determinar a presença de processos de oxidação e quebra de cadeias, possivelmente presentes nas amostras de LDPE, através das bandas de absorção que são características em determinados comprimentos de onda [23,53,15].

As medidas de análise térmica realizadas nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono foram: (i) análise termo-gravimétrica (TGA), utilizando um equipamento da Netzsch (modelo TG 209) e (ii) calorimetria diferencial por varredura (DSC), com um equipamento da Netzsch modelo (DSC 200). O método de análise termo-gravimétrica (figura 4.12) consiste em aquecer a amostra a uma taxa constante de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 22°C até aproximadamente 1000°C , e medir a sua conseqüente perda de massa. Os resultados são então apresentados na forma gráfica de temperatura versus perda de massa, revelando as quantidades de material polimérico, negro de carbono e cargas inorgânicas existentes nas amostras [15,23,53].

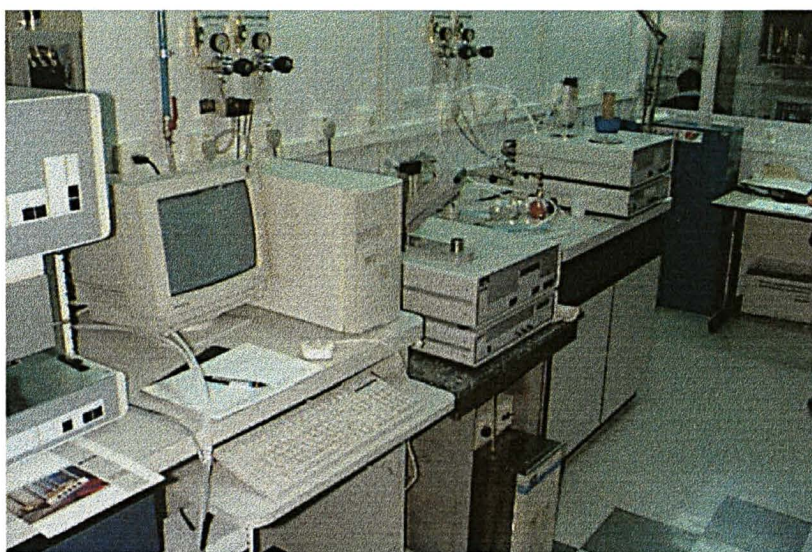


Figura 4.12: Vista geral do laboratório de análise térmica, onde foram analisadas as amostras de LDPE com e sem negro de carbono; na região central é mostrado o detalhe do sistema TGA com seu porta-amostras aberto e mais ao fundo o sistema DSC.

As medidas de calorimetria diferencial por varredura nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono foram realizadas variando-se a temperatura a uma taxa constante ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de -160°C a 530°C e medindo-se o fluxo de calor que ocorre entre um cadinho referência e um outro cadinho contendo a amostra. Neste processo de aquecimento, a ocorrência transições de fase, reações exotérmicas e picos de oxidação, podem ser observadas na amostra, através da representação gráfica de transferência de potência versus temperatura [16,23,53].

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície das amostras de LDPE com e sem negro de carbono foram investigadas, antes e após o envelhecimento sob radiação UV, através da técnica de microscopia eletrônica de

varredura (figura 4.13). Um microscópio eletrônico de varredura da Philips (modelo XL30) possui uma magnificação de até 300000 vezes, consistindo de uma coluna opto-eletrônica, um sistema de vácuo e sistema eletrônico de processamento de imagem. Um canhão de elétrons localizado no alto da coluna opto-eletrônica produz um feixe de elétrons, o qual é focalizado por um fino “spot” (menos do que 4nm em diâmetro). O feixe de elétrons então varre a superfície da amostra que está sob um vácuo de $2,5 \times 10^{-5}$ Pa.

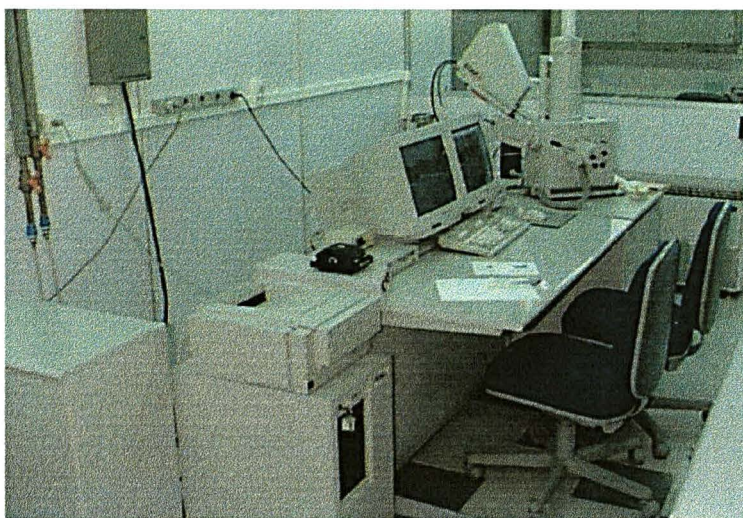


Figura 4.13: *Aspecto geral do microscópio eletrônico de varredura, no qual as superfícies das amostras de LDPE com e sem negro de carbono foram analisadas.*

Devido as interações que ocorrem sobre a superfície, elétrons secundários são produzidos e detectados por sensores convenientemente posicionados. A amplitude do sinal gerado varia de acordo com a topografia da amostra. O sinal gerado pelos detetores é amplificado e codificado, em seguida este sinal é processado na forma de imagem podendo ser observado em um monitor de vídeo [23,52]. As imagens foram obtidas em amostras, cuja superfície exposta à radiação UV, foi metalizada com ouro através da técnica de catodo sputtering. A forma de operação do feixe eletrônico foi através de uma tensão entre 15 a 30kV e corrente de saturação em torno de $80\mu\text{A}$.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Correntes de Carga e Descarga

Na presente seção são apresentados os dados experimentais de correntes de carga (I_c) e descarga (I_d), obtidos a partir de medidas realizadas nas amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), as quais sofreram um processo gradual de envelhecimento sob radiação UV, tanto na presença do ar como em atmosfera inerte de N_2 . Conforme visto anteriormente (capítulo IV, seção 4.2.5), os valores da parte imaginária da susceptibilidade, $\chi''(\omega)$, no intervalo de frequência de 10^{-5} Hz a 5×10^{-2} Hz, que compõe parcialmente a espectroscopia dielétrica, são obtidos através da medida de corrente de descarga (I_d), via aproximação de Hamon [50] (equação 3.62).

As medidas destas correntes são realizadas de acordo com o procedimento experimental adotado no capítulo IV, seção 4.2.4 e os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.1-5.8.

É importante ressaltar que as amostras com e sem negro de carbono (NC), envelhecidas em um período de tempo superior a 300h, sofreram um severo processo de degradação, caracterizada por elevadas perdas dielétricas. Para estas amostras, os resultados de medida de espectroscopia dielétrica não serão apresentados devido as grandes flutuações observadas nas medidas experimentais sendo, portanto, omitidos daqui em diante. Através de uma análise dos gráficos das figuras 5.1-5.8, pode-se concluir que todas as correntes de carga e descarga parecem obedecer a lei de Curie-von Schweidler [45], sob a forma $I(t) \propto t^{-n}$ (equação 3.60). De maneira geral, as correntes de carga (I_c) e descarga (I_d) apresentam um comportamento de imagens especulares (“mirror images”), com exceção da amostra com NC envelhecida 300h em ar (figura 5.7). Neste último caso observa-se uma dissociação das correntes de carga e descarga e, também, o aparecimento de um pico na corrente de carga (I_c), decorridos 200s da aplicação do campo, indicando a presença de cargas espaciais [47-49]. Analisando ainda, de um modo geral, os gráficos das figuras 5.1-5.8, percebe-se que a intensidade das correntes I_c e I_d nas amostras com NC é maior do que a das amostras sem NC.

É sugerido que isto ocorre devido ao aumento da condutividade causado pela presença das partículas de NC nas amostras de polietileno.

Analisando particularmente as amostras com NC, pode ser observado que os valores do expoente n das correntes de carga (I_c) e descarga (I_d) se mantêm aproximadamente constantes com o decorrer do tempo de envelhecimento (ver Tabela 4).

Por outro lado, para as amostras sem NC, nota-se uma tendência de aumento no expoente n com o envelhecimento (Tabela 5). Além disso, observa-se a ocorrência de uma segunda declividade em período de tempos longos, caracterizada também pelo aumento do expoente n à medida que as amostras são envelhecidas. Finalmente, pode ser observado das Tabelas 3 e 4, que os expoentes n apresentam valores que parecem satisfazer a validade da aproximação de Hamon [51], ou seja, aplica-se a todos os casos a condição $n < 1.3$.

Os dados obtidos do comportamento dielétrico das amostras de LDPE no domínio do tempo serão transferidos para o domínio da frequência sendo, portanto, realizada uma análise com maiores detalhes na seção seguinte.

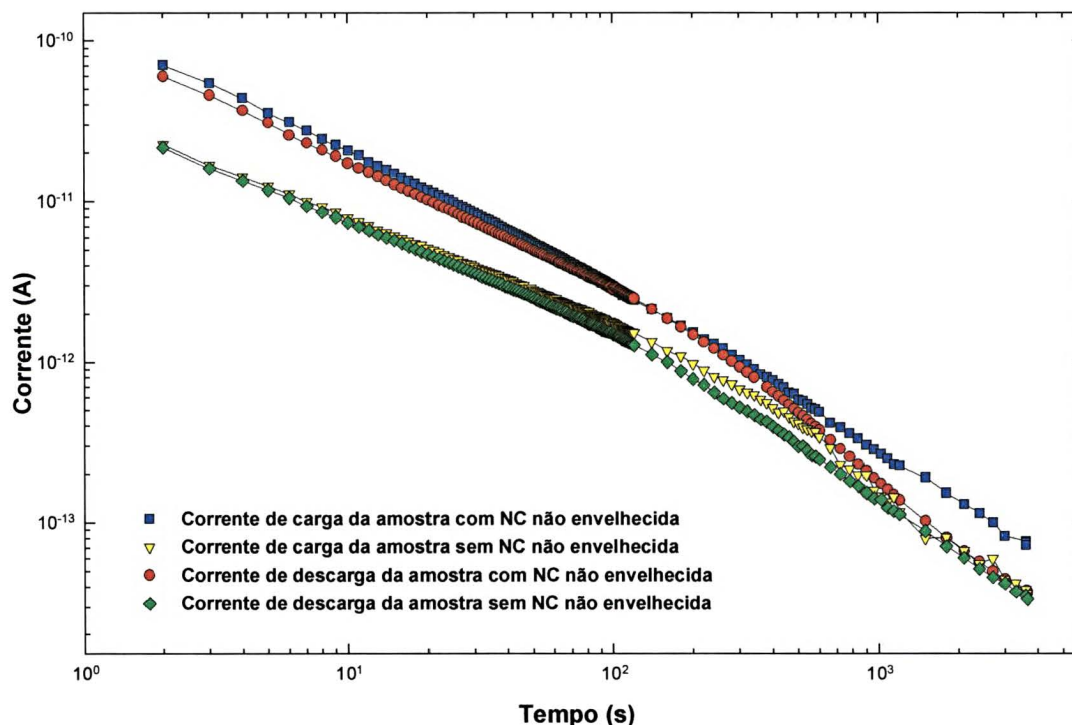


Figura 5.1: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), não envelhecidas.

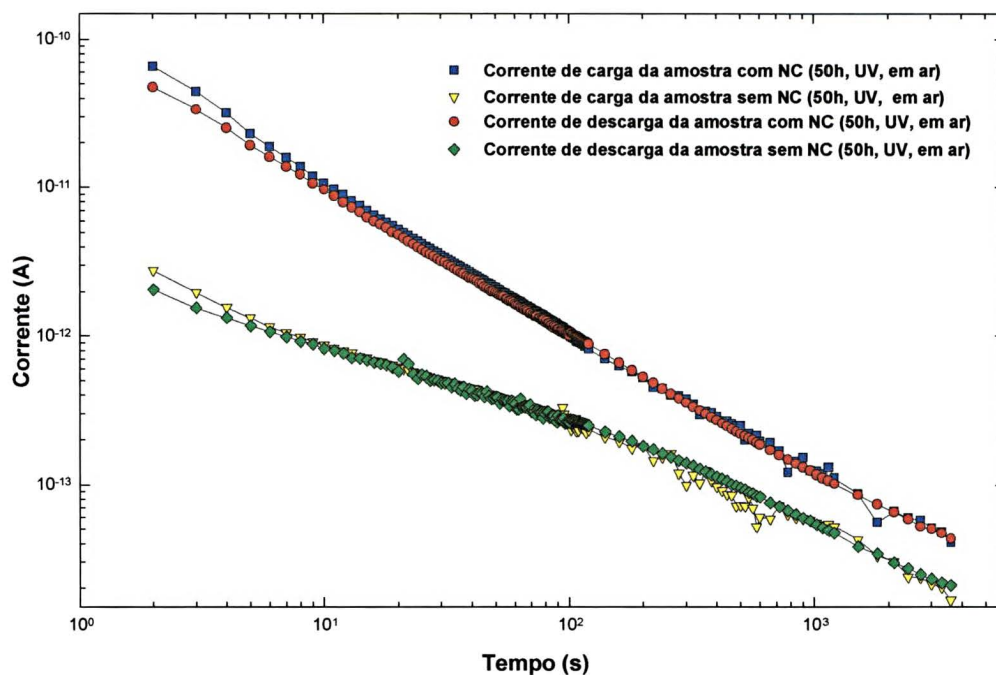


Figura 5.2: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 50h sob radiação UV em ar.

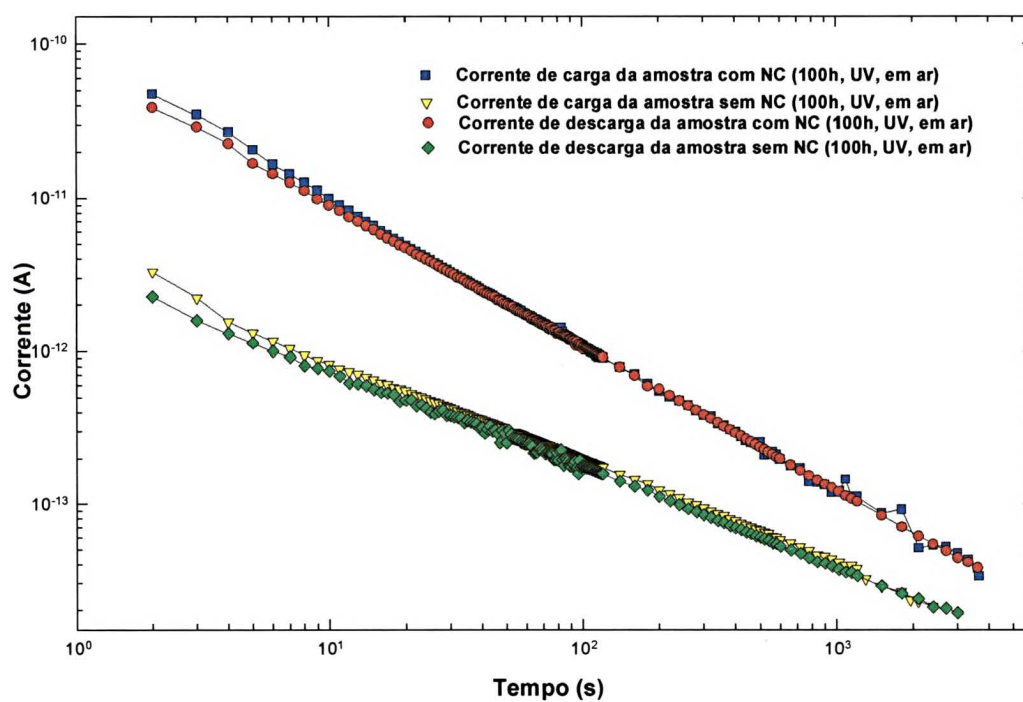


Figura 5.3: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 100h sob radiação UV em ar.

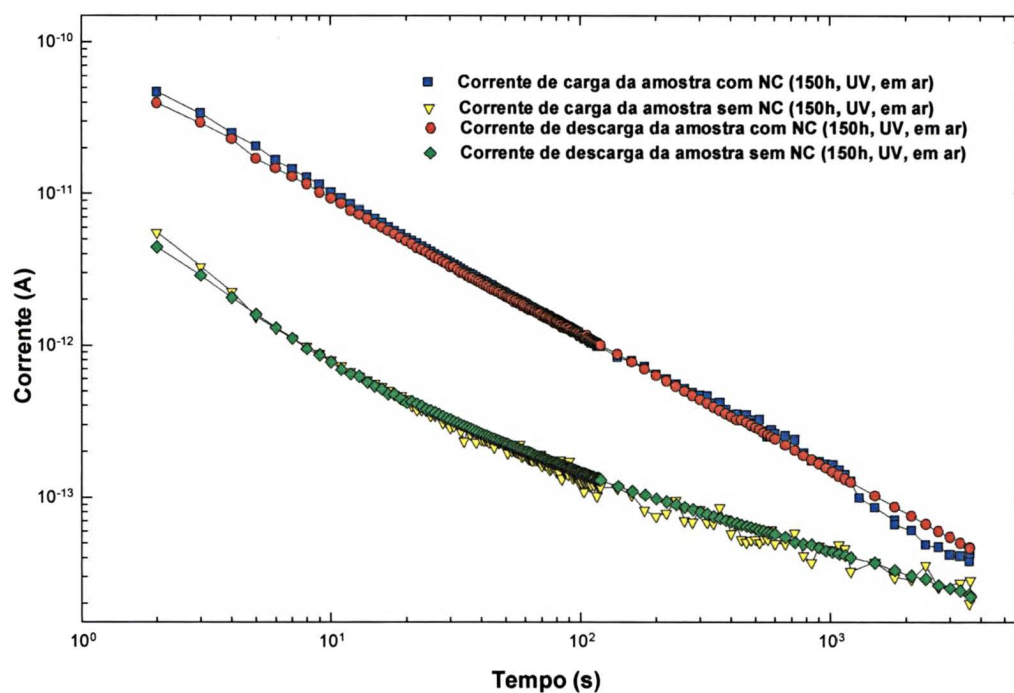


Figura 5.4: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 150h sob radiação UV em ar.

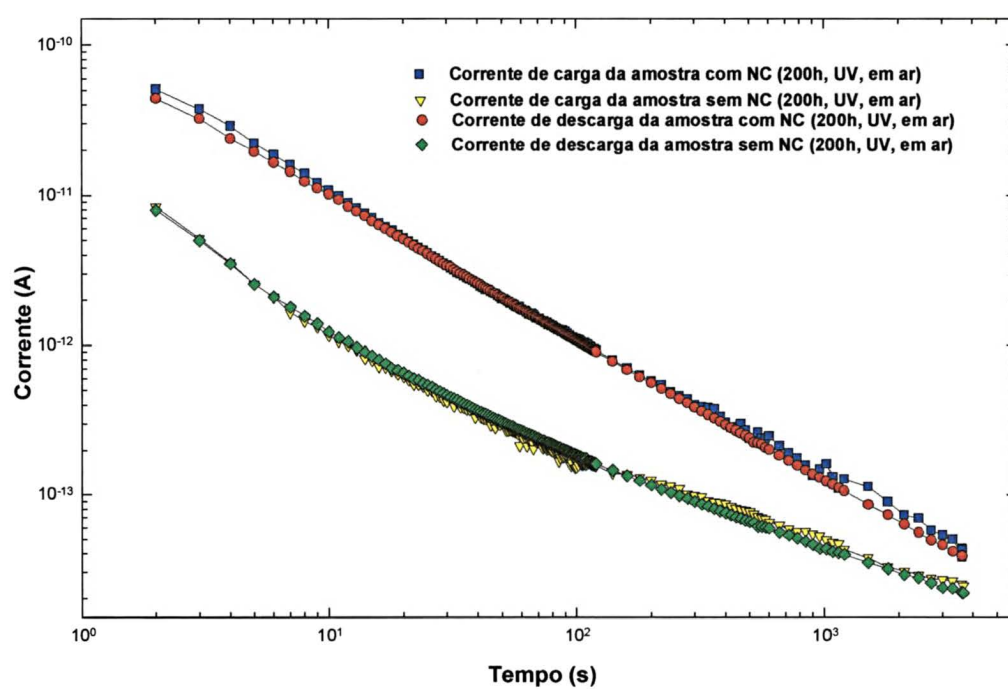


Figura 5.5: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 200h sob radiação UV em ar

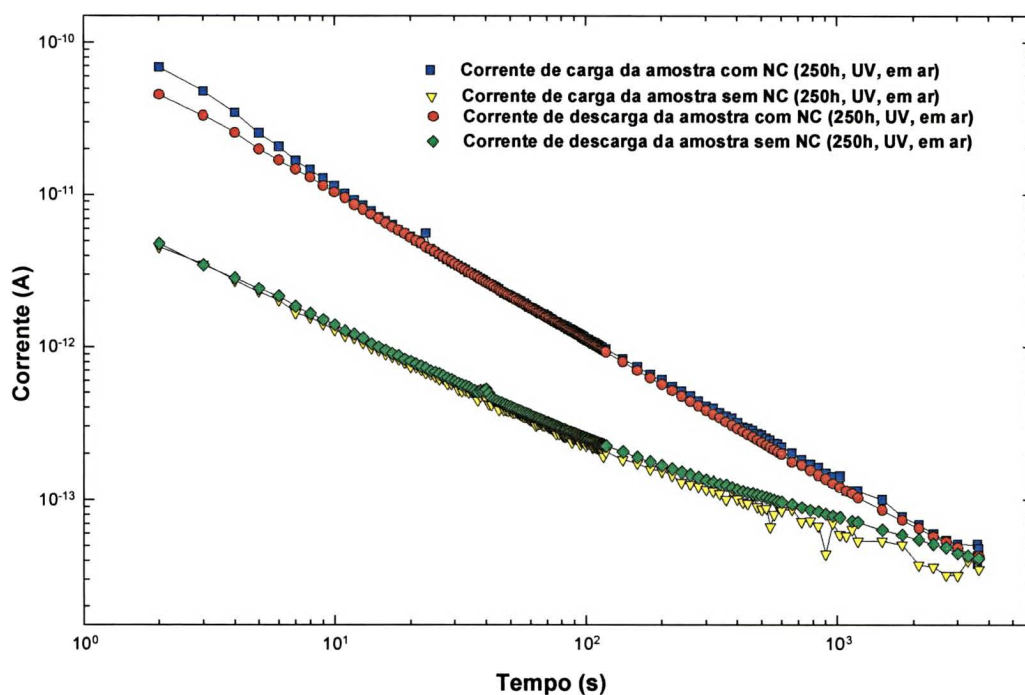


Figura 5.6: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 250h sob radiação UV em ar

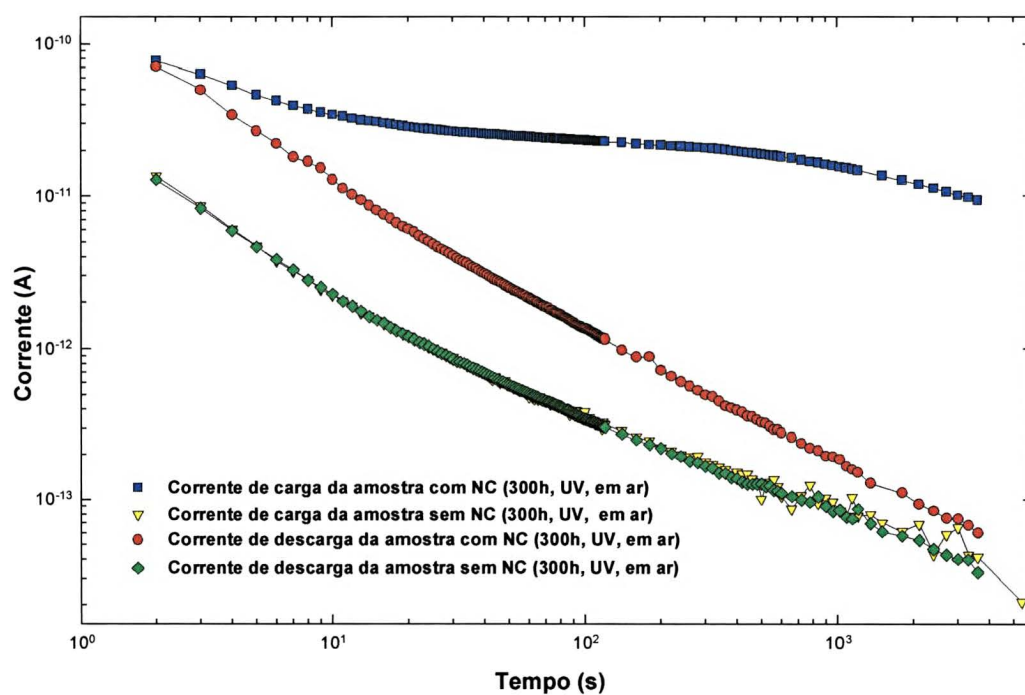


Figura 5.7: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 300h sob radiação UV em ar

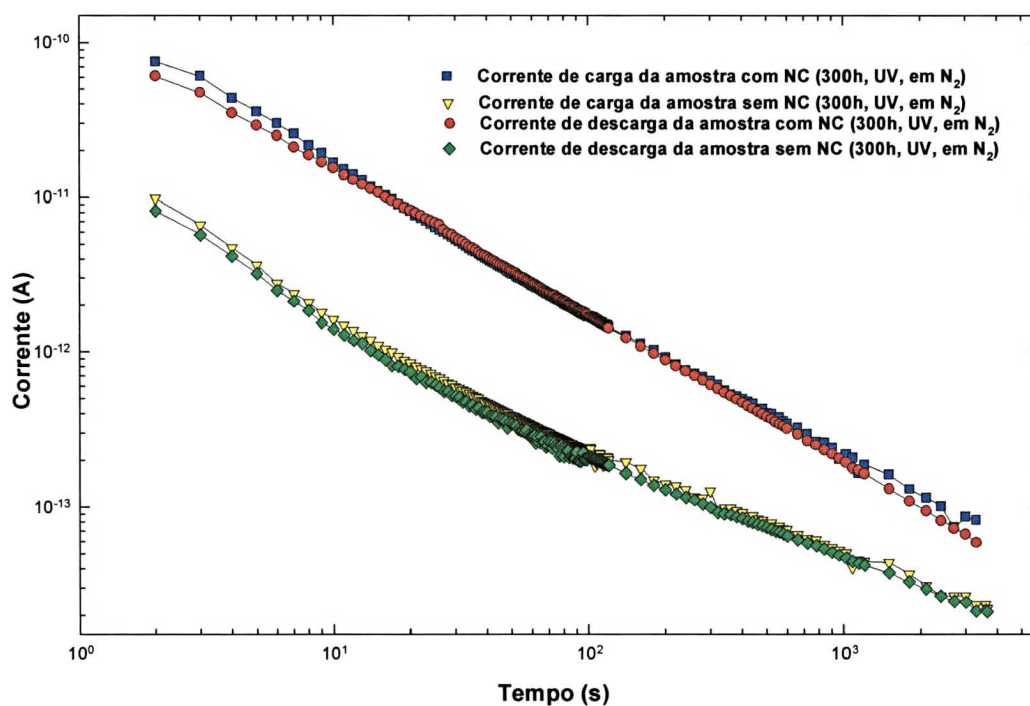


Figura 5.8: Comportamento das correntes de carga e descarga das amostras de LDPE com e sem negro de carbono (NC), envelhecida 300h sob radiação UV em N_2 .

Tabela 4: VALORES DO PARÂMETRO (n) PARA AS CORRENTES DE CARGA (I_c) E DESCARGA (I_d)

AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO	VALORES DE n	
	CORRENTE DE CARGA (I_c)	CORRENTE DE DESCARGA (I_d)
Não envelhecida	0.75 / 0.98	0.79 / 1.23
50h sob UV em ar	0.95	1.05
100h sob UV em ar	0.94	0.92
150h sob UV em ar	0.92	0.89
200h sob UV em ar	0.92	0.94
250h sob UV em ar	0.94	0.94
300h sob UV em ar	0.22 / 0.25	0.91
300h sob UV em N_2	0.92	0.93

Observação: O símbolo “ / ” na Tabela 4 indica mudança na declividade da curva, após certo tempo de medida.

Tabela 5: VALORES DO PARÂMETRO (n) PARA AS CORRENTES DE CARGA (I_c) E DESCARGA (I_d)		
AMOSTRAS SEM NEGRO DE CARBONO	VALORES DE n	
	CORRENTE DE CARGA (I_c)	CORRENTE DE DESCARGA (I_d)
Não envelhecida	0.60 / 1.15	0.68 / 1.09
50h sob UV em ar	0.52 / 0.72	0.50 / 0.72
100h sob UV em ar	0.66	0.65
150h sob UV em ar	1.00 / 0.53	0.86 / 0.54
200h sob UV em ar	0.99 / 0.56	0.96 / 0.63
250h sob UV em ar	0.76 / 0.56	0.75 / 0.50
300h sob UV em ar	0.86 / 0.63	0.86 / 0.62
300h sob UV em N ₂	0.97 / 0.67	0.95 / 0.65

Observação: O símbolo “ / ” na Tabela 5 indica mudança na declividade da curva, após certo tempo de medida.

5.2 Espectroscopia Dielétrica

As figuras 5.9 e 5.10 apresentam o comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE com e sem NC, respectivamente, nas quais são mostradas a evolução do processo envelhecimento gradual sob radiação UV. Nas figuras 5.11-5.26 são apresentados, individualmente, o comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE com e sem NC, não envelhecidas (figuras 5.11 e 5.19, respectivamente) e envelhecidas sob radiação UV, tanto na presença do ar (figuras 5.12-5.17 e 5.20-5.25, respectivamente) como em atmosfera inerte de N₂ (figuras 5.18 e 5.26). Os dados experimentais encontrados de acordo com o procedimento experimental adotado no capítulo IV seção 4.2.5, foram ajustados através da função de relaxação “universal” de Jonsher [30,35] (equações 2.37-2.38). Devido a possuir dois parâmetros (m e n) o uso desta função proporciona grande flexibilidade no ajuste dos dados experimentais. Além disso é a única função de relaxação na qual os processos QDC e “flat-loss” podem ser representados [30,35]. O ajuste de tais curvas levou em conta ainda, o uso do critério de Weron [40], no qual, os parâmetros m e n são dependentes (equação 3.54).

Os dados experimentais foram ajustados utilizando-se as seguintes equações, para o caso de três picos de relaxação dipolar, sendo expresso por:

$$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}} \quad (5.1)$$

onde A_1 , A_2 e A_3 são as amplitudes, ω_{p_1} , ω_{p_2} , ω_{p_3} são as frequências de pico e os expoentes $m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$ pertencendo ao intervalo $0 < m < 1$ e $0 < n < 1$. Para o caso de um processo QDC e dois picos de relaxação dipolar é expresso por:

$$\chi''(\omega) = A_3 \omega^{n_3-1} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}} \quad (5.2)$$

onde A_1 , A_2 e A_3 são as amplitudes, ω_{p_1} , ω_{p_2} são as frequências de pico e os expoentes m_1, m_2, n_1, n_2, n_3 pertencendo ao intervalo $0 < m < 1$ e $0 < n < 1$. Os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas podem ser visualizados nas Tabelas 6 e 7. A apresentação dos dados dielétricos é feita em termos do gráfico log-log de susceptibilidade em função de frequência. Tal procedimento é justificado pelo fato de que em um processo QDC, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$, comportam-se nesta representação como retas paralelas sendo, portanto, melhor visualizada a presença do processo QDC ocorrendo na região de baixa frequência.

Analisando a figura 5.11, a amostra não envelhecida com NC revela a presença de três processos de relaxação dipolar (picos de perda). Os valores da frequência do pico de perda de baixa frequência (BF), média frequência (MF) e alta frequência (AF), podem ser localizados nas Tabela 5. Nas amostras com NC envelhecidas sob radiação UV no ar (figuras 5.12-5.17), os picos de perda das regiões de AF não revelam mudanças significativas com o tempo de envelhecimento. O pico de MF apresenta pequenas variações com o tempo de envelhecimento, tendendo à um comportamento mais estreito do pico à medida que o envelhecimento prossegue. Com relação ao pico de BF, este apresenta mudanças significativas já após 50h de envelhecimento, o pico tende a alargar (“broad peak”). Para tempos maiores de envelhecimento o pico de BF tende a um comportamento de “flat loss”

[30,12], ou seja, um comportamento aproximadamente independente da frequência. Com relação à amostra envelhecida sob radiação UV em N₂ (figura 5.18), esta apresenta um comportamento semelhante a da amostra envelhecida em ar (figura 5.17) pelo mesmo período de tempo.

Para a amostra sem NC não envelhecida (figura 5.19), também são observados três processos de relaxação dipolar. Os valores da frequência do pico de perda que ocorre nas regiões de AF, MF e BF podem ser vistos na Tabela 7. As amostras sem NC envelhecidas sob UV em ar (figuras 5.20-5.25), não apresentam mudanças significativas no pico de AF com o tempo de envelhecimento. Porém, o pico de MF tende a se tornar mais largo e assimétrico (“broad peak”), à partir de 50h de envelhecimento. Ainda, na região de BF, observa-se nitidamente o aparecimento de um processo QDC [30,12], cuja declividade tende a aumentar à medida que o envelhecimento prossegue (figuras 5.21-5.25 e Tabela 7). Com relação a parte real da susceptibilidade, $\chi'(\omega)$, são observadas pequenas mudanças com o tempo de envelhecimento. A amostra envelhecida 300h sob radiação UV em N₂ (figura 5.26) apresenta um comportamento similar à amostra envelhecida 300h em ar (figura 5.25), porém, observa-se um deslocamento para baixo dos valores de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ em todo o intervalo de frequência compreendido.

Os picos de perda localizados na região de AF, tanto nas amostras envelhecidas com NC como sem NC, não apresentam mudanças significativas com o tempo de envelhecimento. De acordo com a literatura [54,55] fica estabelecido que a água livre exerce sua contribuição em altas frequências, na região de MHz. Em particular, a presença de água no polietileno pode ser principalmente atribuída às substâncias polares presentes no polímero, as quais, são capazes de atrair água [56]. Sugere-se que os picos de AF observados, podem ser devidas a presença de água aglomerada (“clustered water”) em torno de íons, ocorrendo então na região de kHz [57]. Entretanto, deve ser salientado que medidas adicionais tentando correlacionar a formação de grupos carbonilas e quantidade de água presente no polímero, seriam necessárias para determinar-se, com rigor, a origem deste pico na região de AF.

Nas amostras sem NC, o pico de perda da região de MF apresenta mudanças muito mais significativas quando comparadas com as amostras com NC, ou seja, um alargamento do pico (“broad peak”). De acordo com o modelo de Dissado-Hill [13,37,38], os expoentes m e n da função de relaxação “universal” de Jonsher [30,35] possuem significado físico (ver capítulo III seção 3.2). Pode-se então interpretar os resultados observados da seguinte maneira. Inicialmente, impurezas presentes nas amostras sob a forma de íons intersticiais

tendem a aumentar o grau de desordem no sistema do cluster e, conseqüentemente, os picos de MF tendem a ser mais estreitos, com os expoentes m e n , respectivamente, tendendo a $m \rightarrow 1$ e $n \rightarrow 0$. Por outro lado, sugere-se que o alargamento do pico de MF pode ser associado a um aumento organizacional do sistema de clusters. Tal comportamento pode ser devido a presença de produtos de oxidação, grupos gerados por reticulação e ainda radicais livres produzidos pela radiação UV, os quais afetariam menos a ordem do sistema. Em conseqüência disto, de acordo com o modelo de Dissado-Hill [13,37,38], os picos de MF deverão ser mais largos, ou seja, $m \rightarrow 0$ e $n \rightarrow 1$. Entretanto, levando em consideração o fato de que nesta região de frequência existe um espaço vazio devido à limitação experimental (ver seções 4.2.1-4.2.3) pouco mais pode ser afirmado sobre este processo de relaxação em particular.

Para as amostras sem NC envelhecidas, na região de BF é observado um processo QDC [12] à partir de 50h de envelhecimento. Tem sido sugerido que os radicais livres formados através do rompimento das cadeias pela radiação UV, junto com o processo de oxidação, podem produzir movimentos reais de cargas (íons) originando o processo QDC [28]. Portanto, à medida que o envelhecimento prossegue, as amostras sem NC tendem a tornar-se mais condutivas e o processo QDC [12] tende a ser dominante. Por outro lado, para as amostras envelhecidas, com NC, no mesmo intervalo de frequência, observa-se a ocorrência do processo “flat loss” [30,35], com um comportamento aproximadamente independente da frequência, na região de BF. Sugere-se que o aparecimento deste processo nas amostras com NC, pode estar ligado à existência de uma menor concentração cargas (íons) geradas pela radiação UV e pelo processo oxidativo. As amostras sem NC que foram envelhecidas 300h sob radiação UV em atmosfera inerte de N_2 , revelaram uma atenuação do processo de oxidação, assim como as mudanças encontradas na parte real da susceptibilidade, $\chi'(\omega)$, (comparar as figuras 5.17 e 5.18). Por outro lado, as amostras com NC apresentam um comportamento aproximadamente similar tanto nas partes real $\chi'(\omega)$ como na imaginária $\chi''(\omega)$, em todo o intervalo de frequência, sugerindo que o negro de carbono parece estar retardando o efeito de envelhecimento no polietileno (compare as figuras 5.25 e 5.26).

Com base nos dados da espectroscopia dielétrica obtidos, sugere-se que o comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE com e sem NC, não envelhecidas, pode ser representado através de três circuitos de relaxação conectados em paralelo (figuras 5.27 e 5.28) [30]. Os circuitos equivalentes das figuras 5.27 e 5.28 também incorporam, uma capacitância para frequências elevadas, C_∞ , e uma condutância, G_0 , representando os

mecanismos de condução presentes no dielétrico. Cada circuito de relaxação apresenta uma resistência dependente da frequência e uma capacitância “universal”, conectadas em série (figuras 5.27 e 4.28). Cada um destes circuitos associados em série, fornece um pico dipolar nas regiões de baixa frequência (BF), média frequência (MF) e alta frequência (AF).

Para as amostras com NC (figura 5.27), na região de AF os valores de R_1 e C_1 não apresentam mudanças significativas com o tempo de envelhecimento. O pico de perda na região de MF sofre pequenas variações com o processo de envelhecimento, portanto, não dever alterar significativamente o valor de R_2 e C_2 . O aparecimento de um processo “flat-loss” passa a ser dominante na região de BF, à medida que as amostras com NC envelhecem, e consequentemente, o valor de R_3 pode ser ignorado e C_3 torna-se independente da frequência.

Também, nas amostras sem NC (figura 5.28), os valores de R_1 e C_1 não apresentam mudanças significativas com o tempo de envelhecimento. Entretanto, na região de MF o pico tende a se alargar causando a diminuição do valor de R_2 , embora este não possa ser ignorado. À medida que o envelhecimento progride, o processo QDC torna-se dominante na região de BF, com o valor de R_3 podendo ser ignorado e permanece a capacitância C_3 , dependente da frequência.

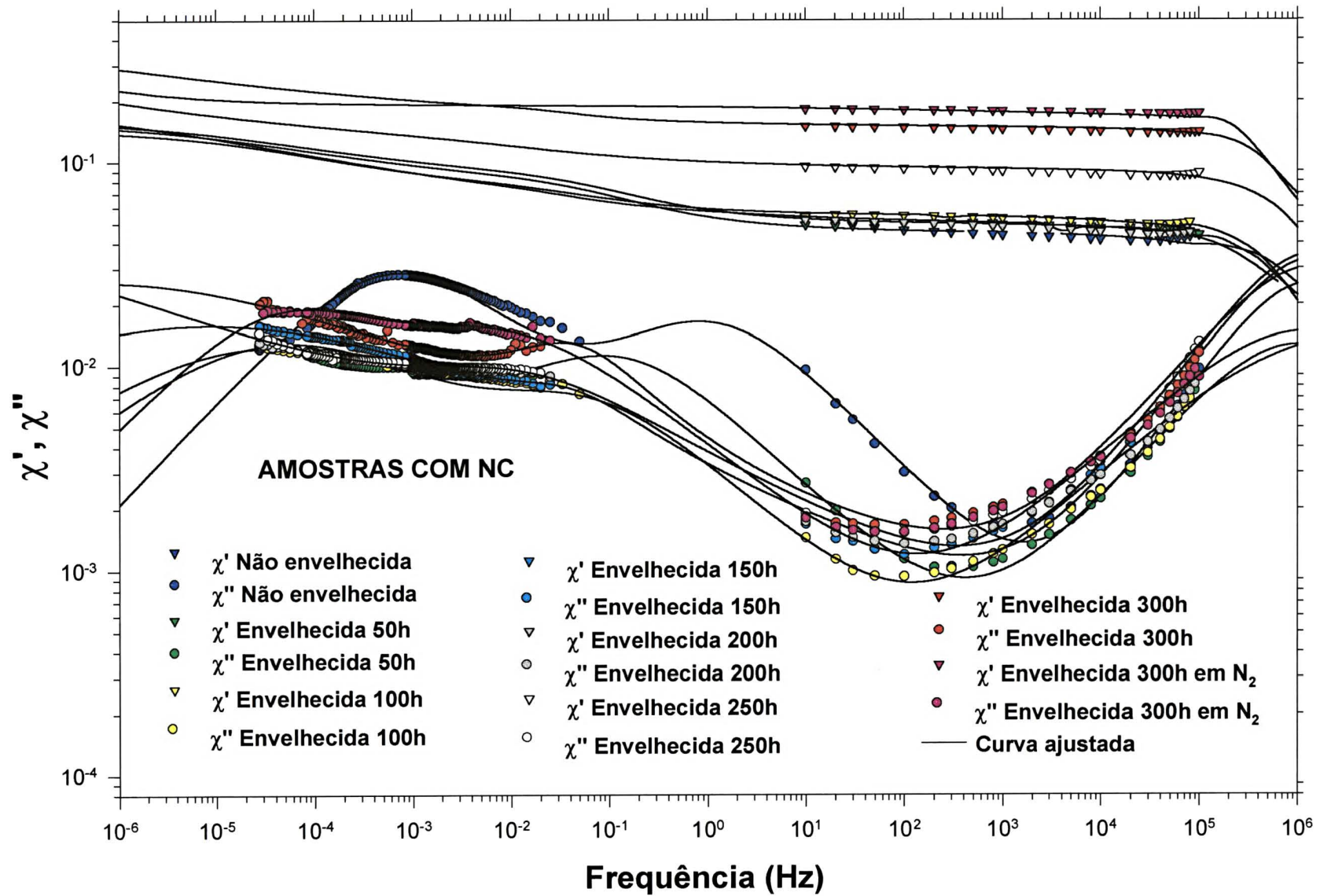


Figura 5.9: Comportamento dielétrico das amostras com NC à medida que são envelhecidas gradualmente sob radiação UV.

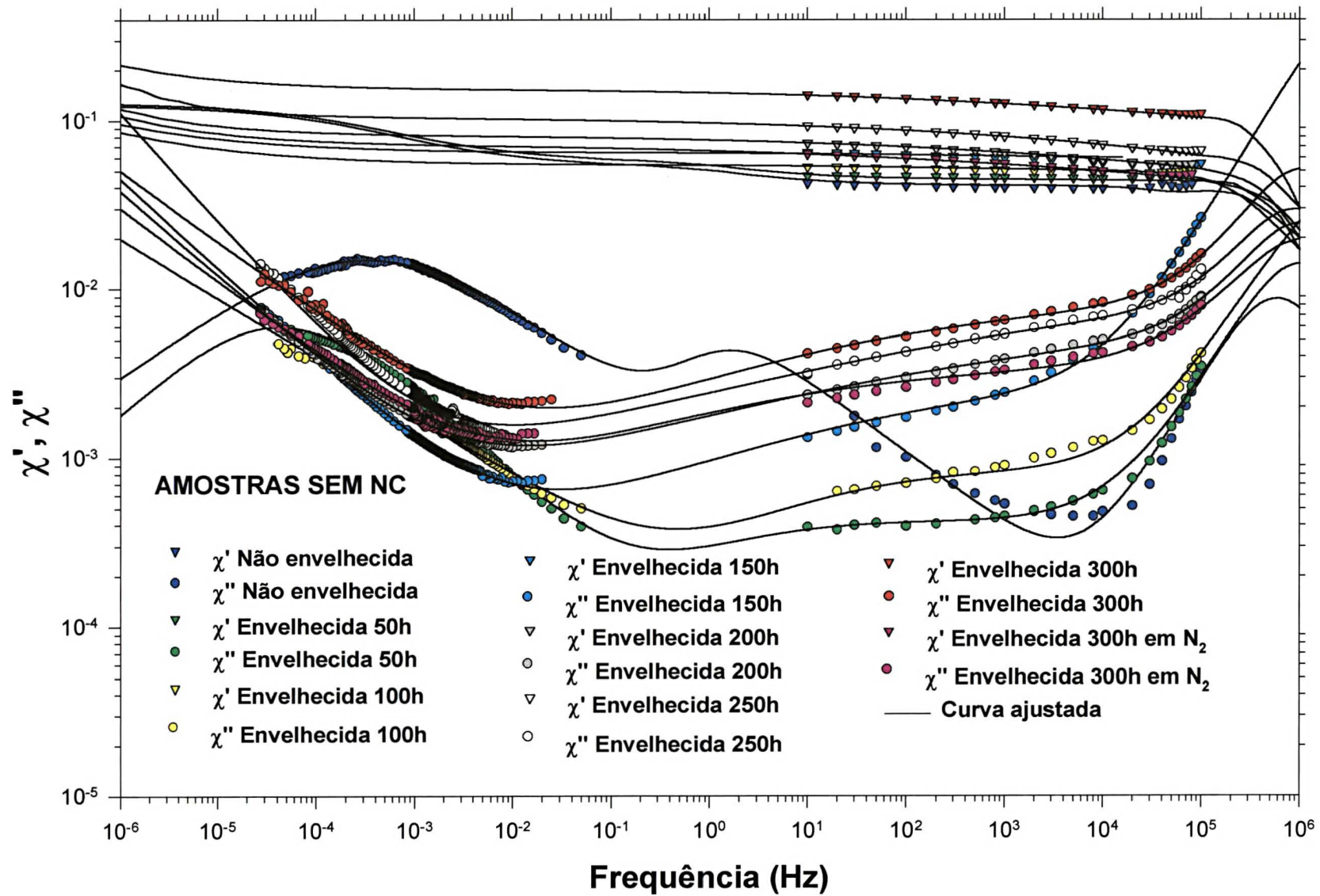


Figura 5.10: Comportamento dielétrico das amostras sem NC à medida que são envelhecidas gradualmente sob radiação UV.

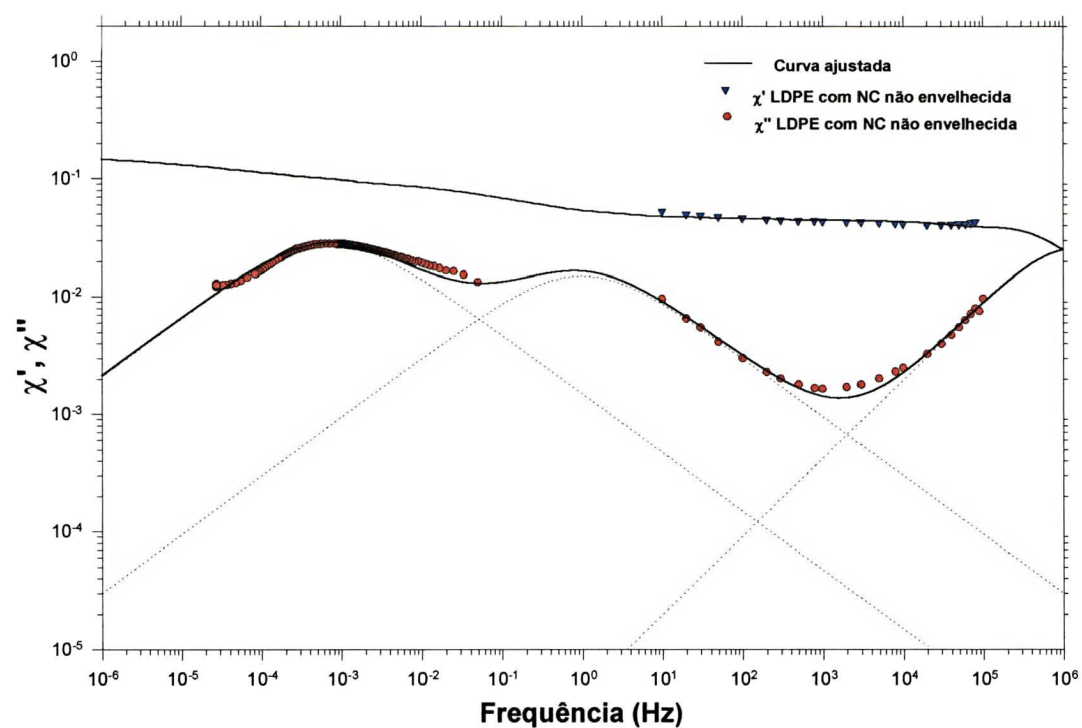


Figura 5.11: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), não envelhecida.

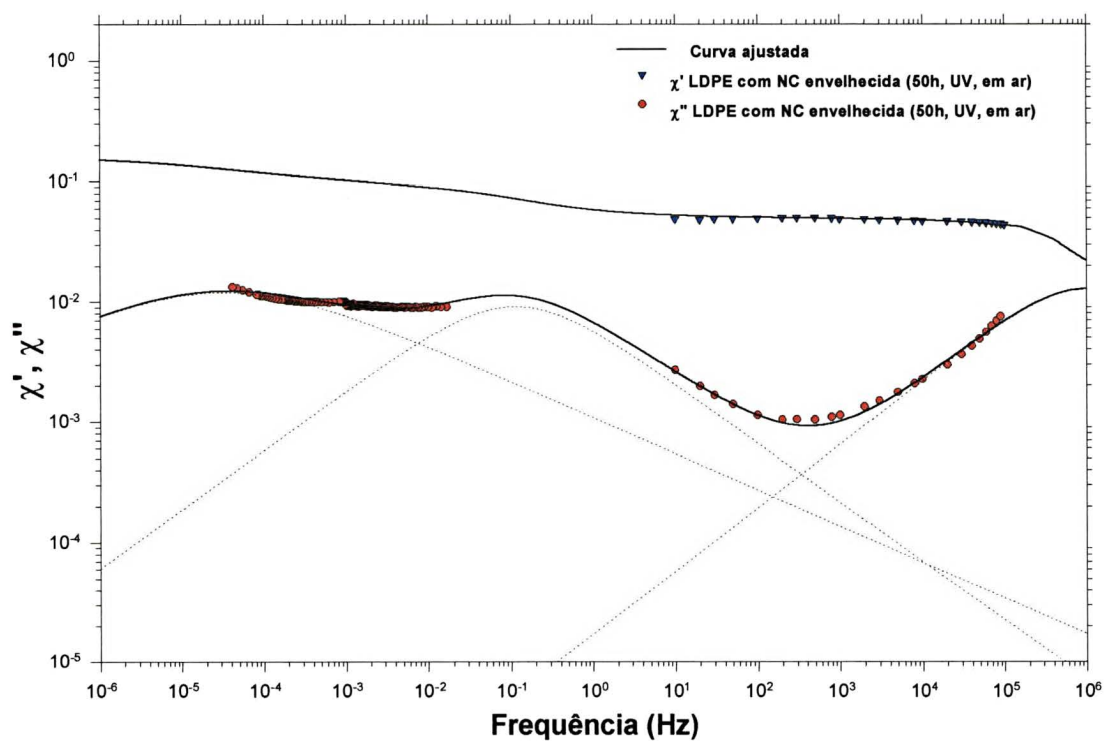


Figura 5.12: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (50h, UV, em ar)

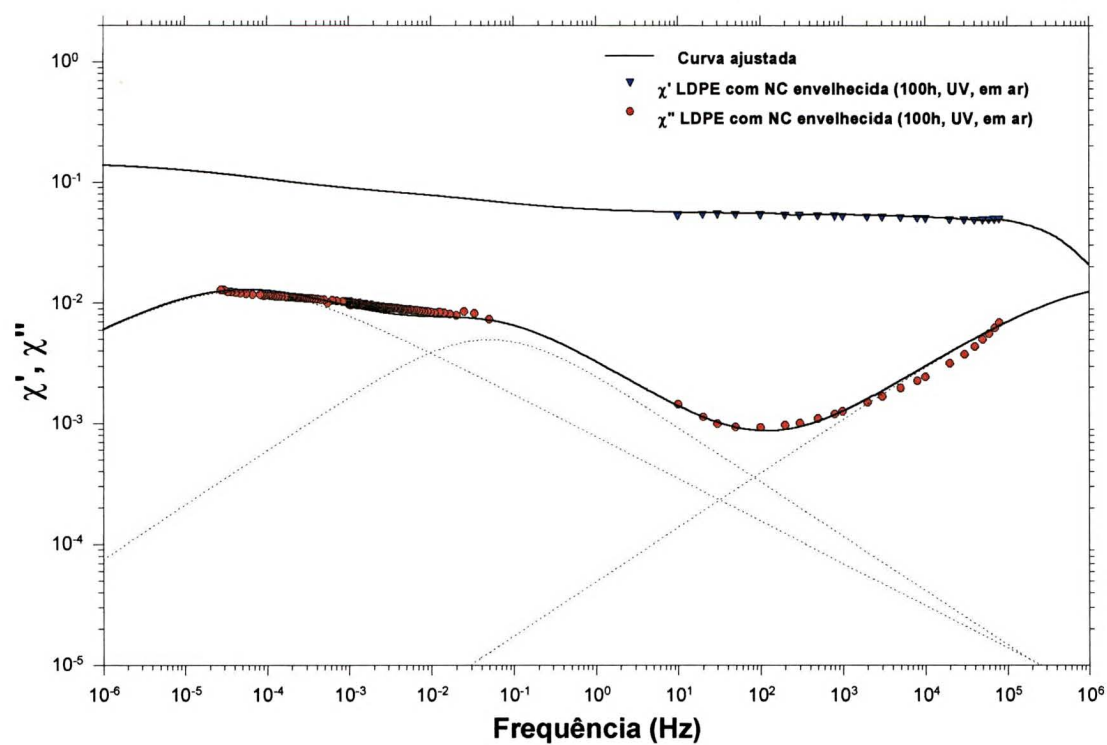


Figura 5.13: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (100h, UV, em ar)

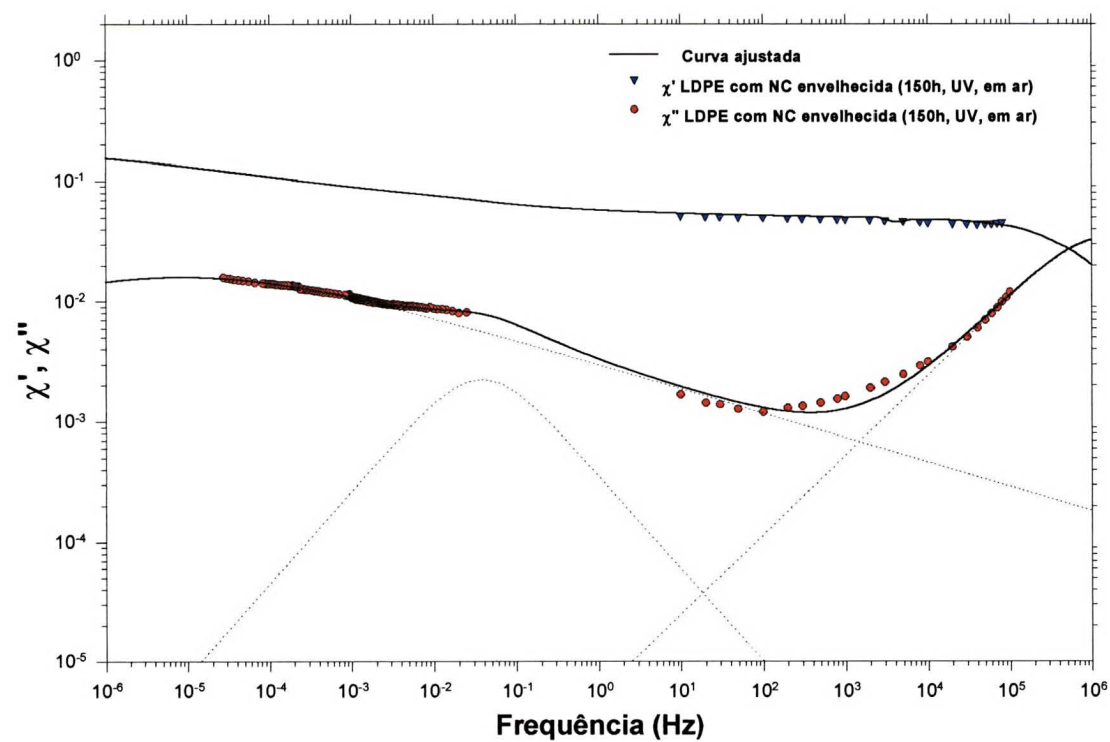


Figura 5.14: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (150h, UV, em ar)

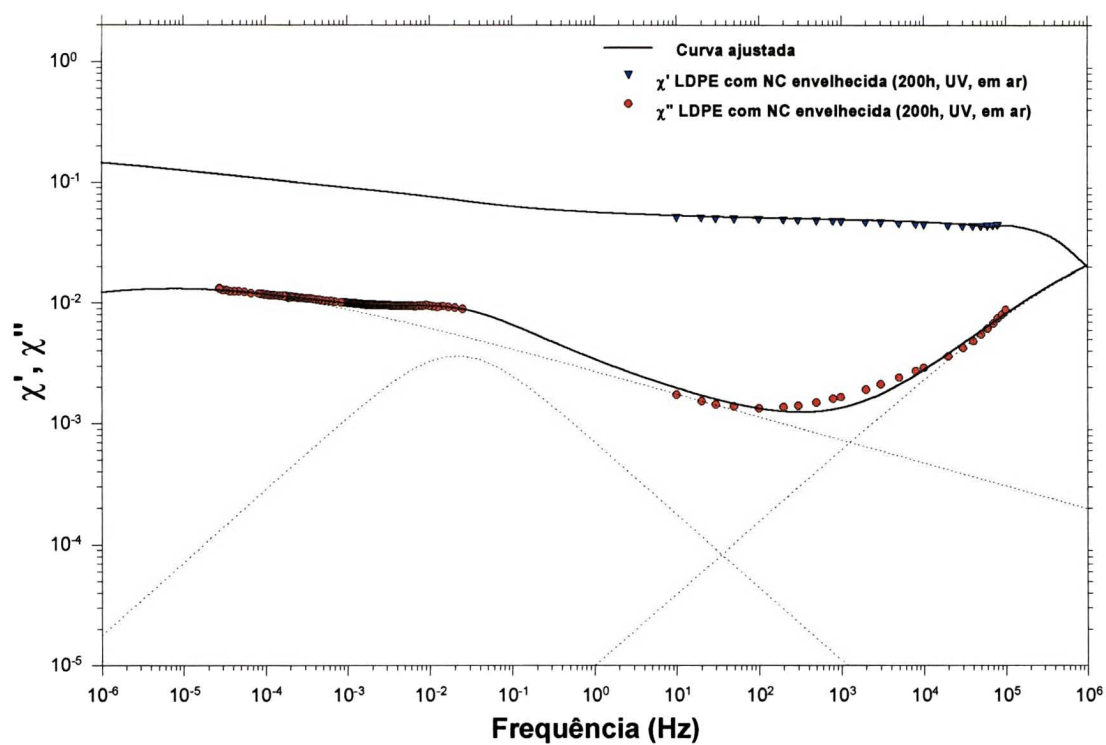


Figura 5.15: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (200h, UV, em ar)

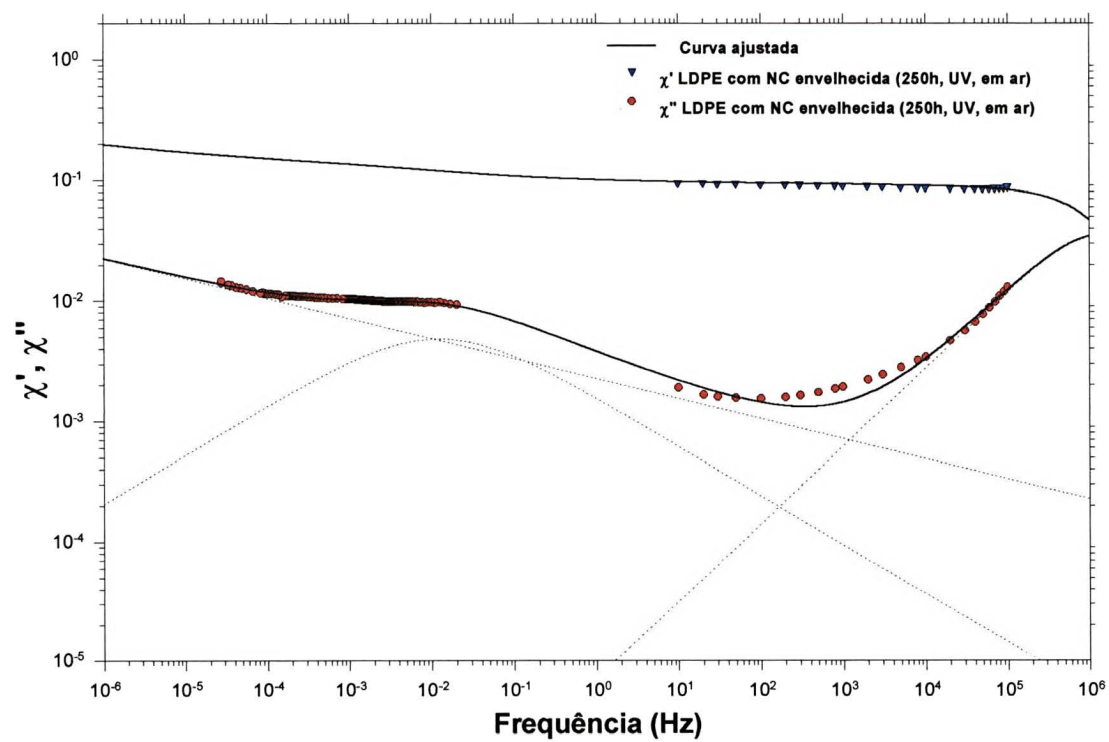


Figura 5.16: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (250h, UV, em ar)

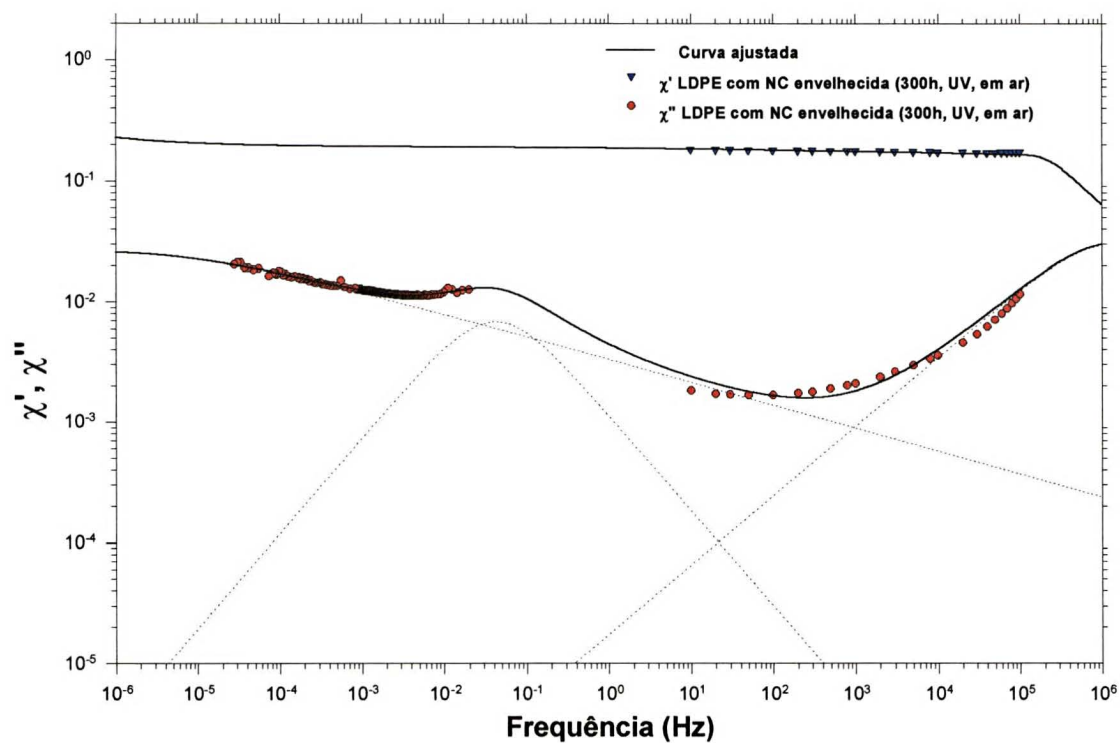


Figura 5.17: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (300h, UV, em ar)

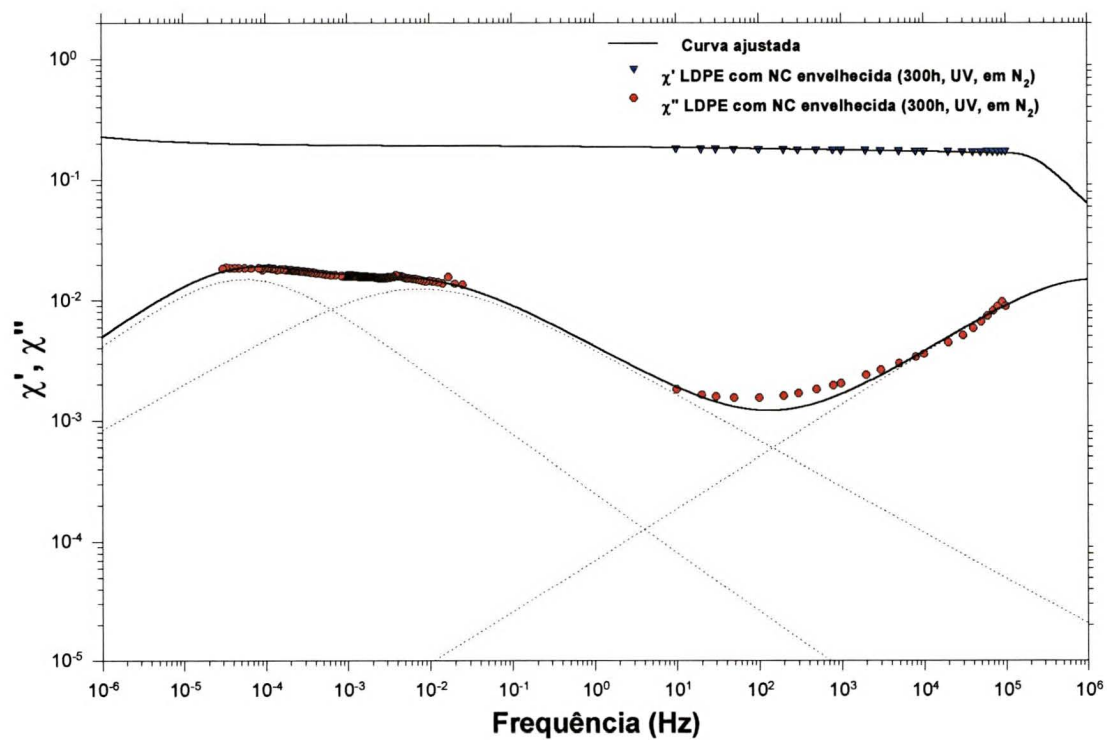


Figura 5.18: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE com negro de carbono (NC), envelhecida (300h, UV, em N₂)

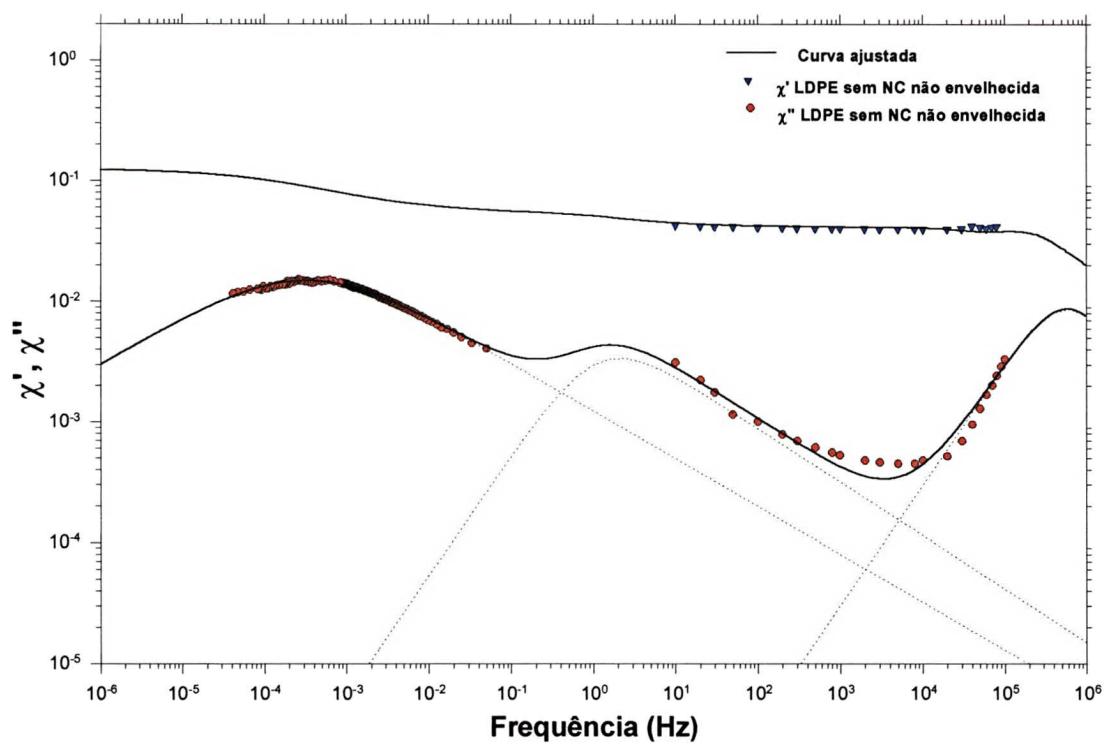


Figura 5.19: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), não envelhecida.

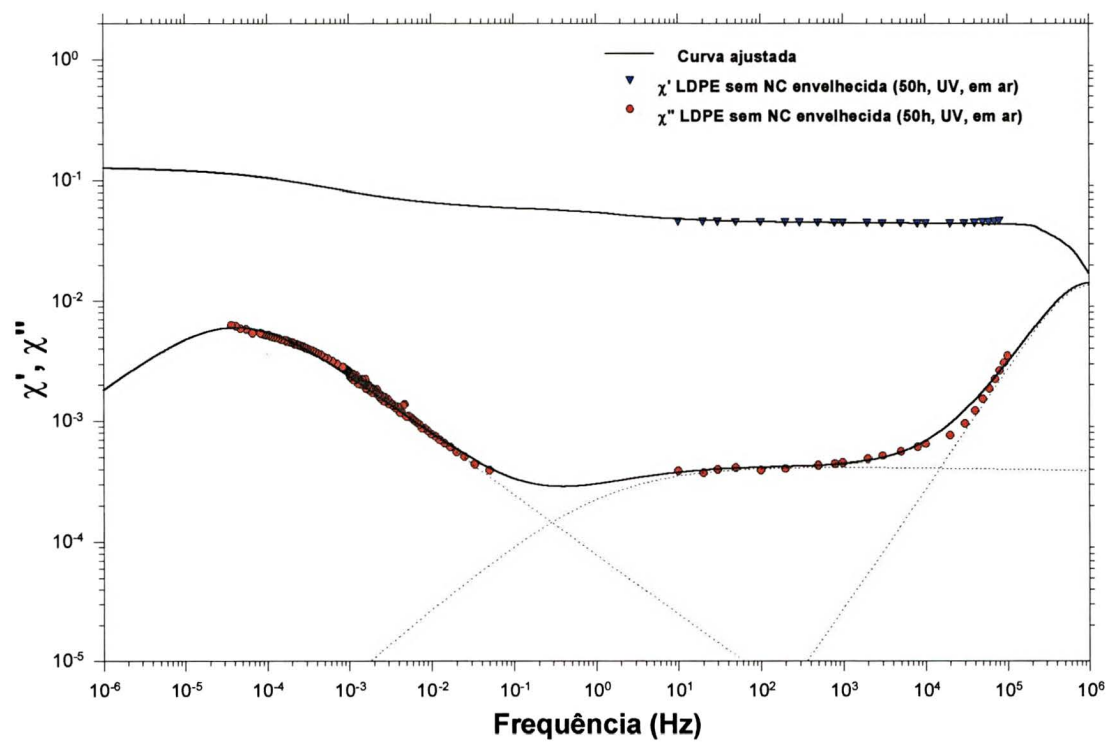


Figura 5.20: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (50h, UV, em ar)

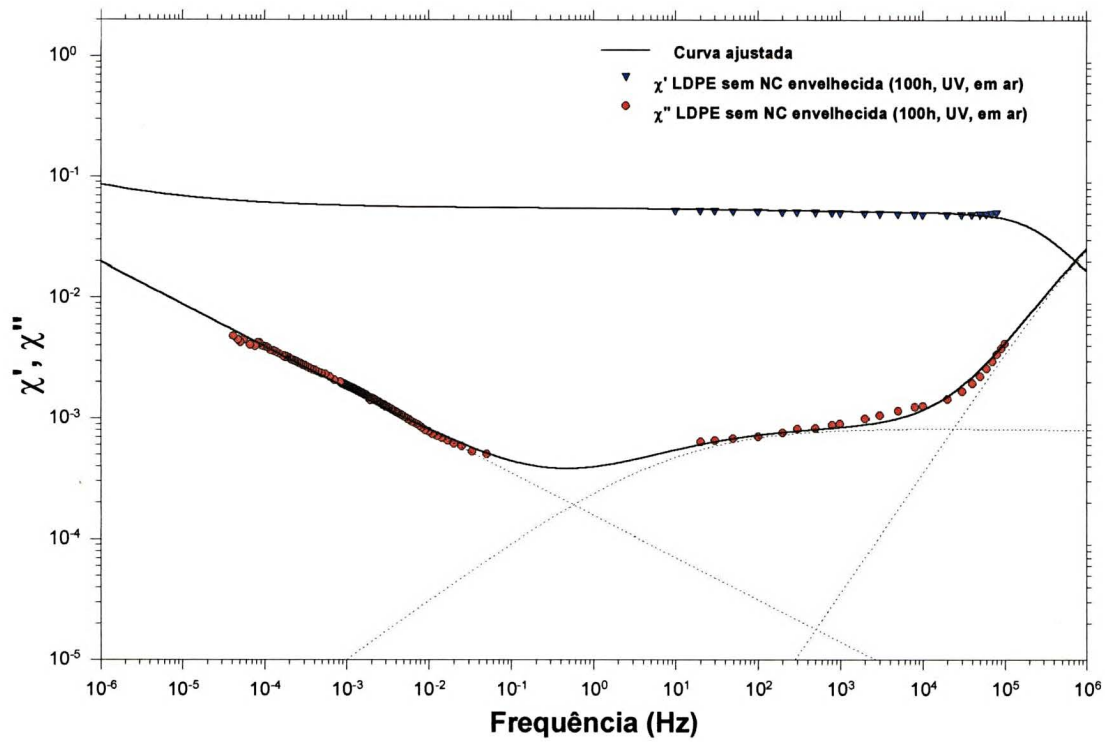


Figura 5.21: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (100h, UV, em ar)

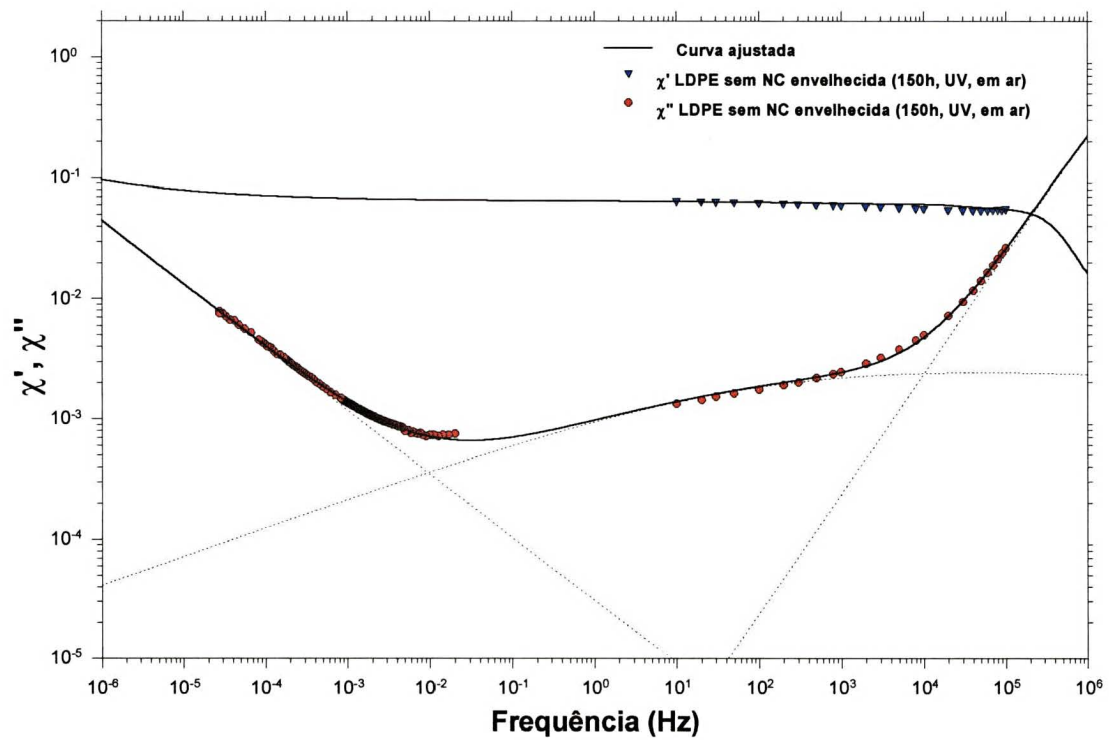


Figura 5.22: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (150h, UV, em ar)

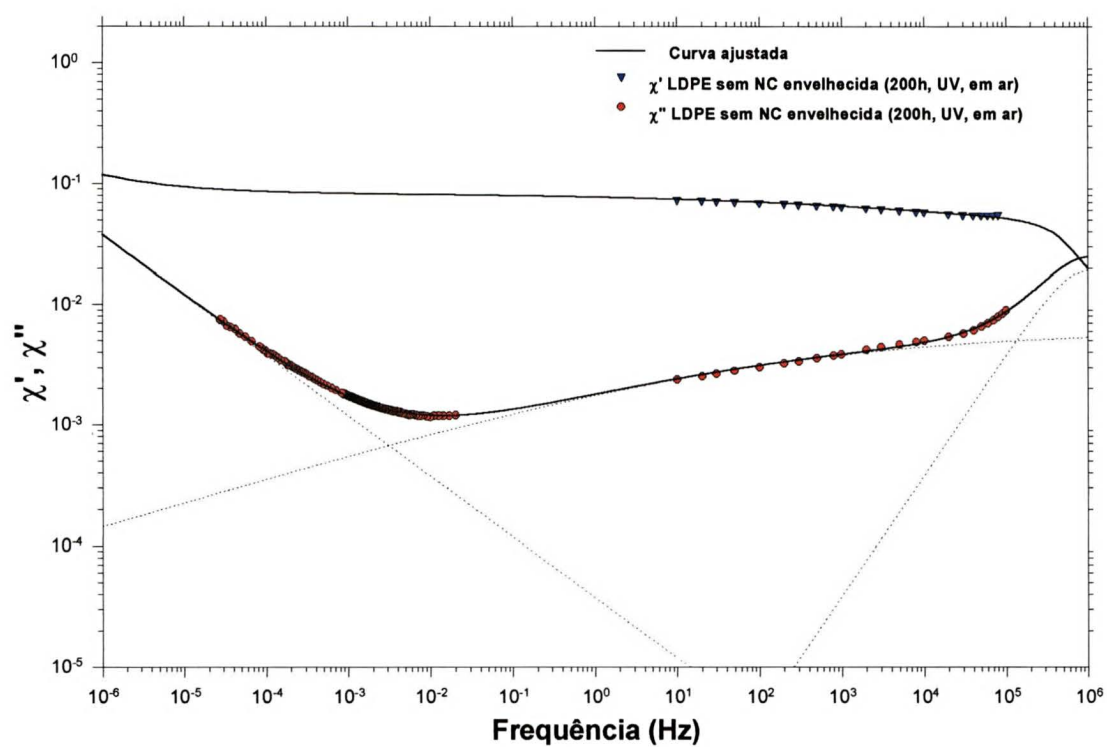


Figura 5.23: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (200h, UV, em ar)

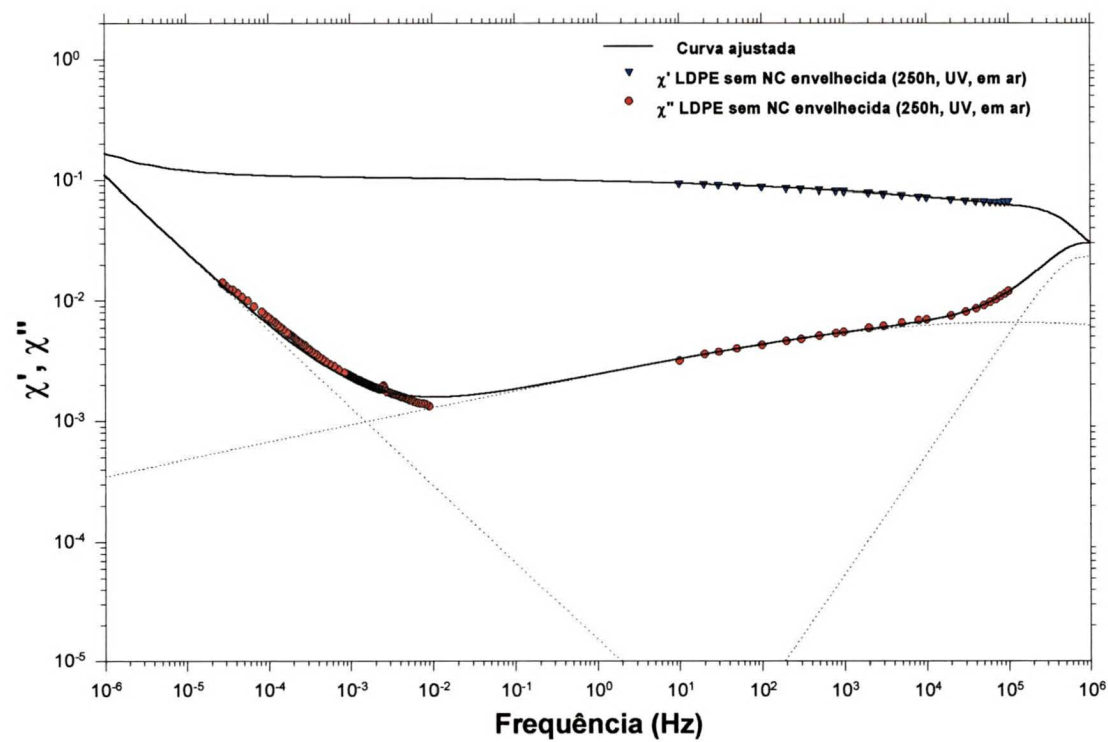


Figura 5.24: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (250h, UV, em ar)

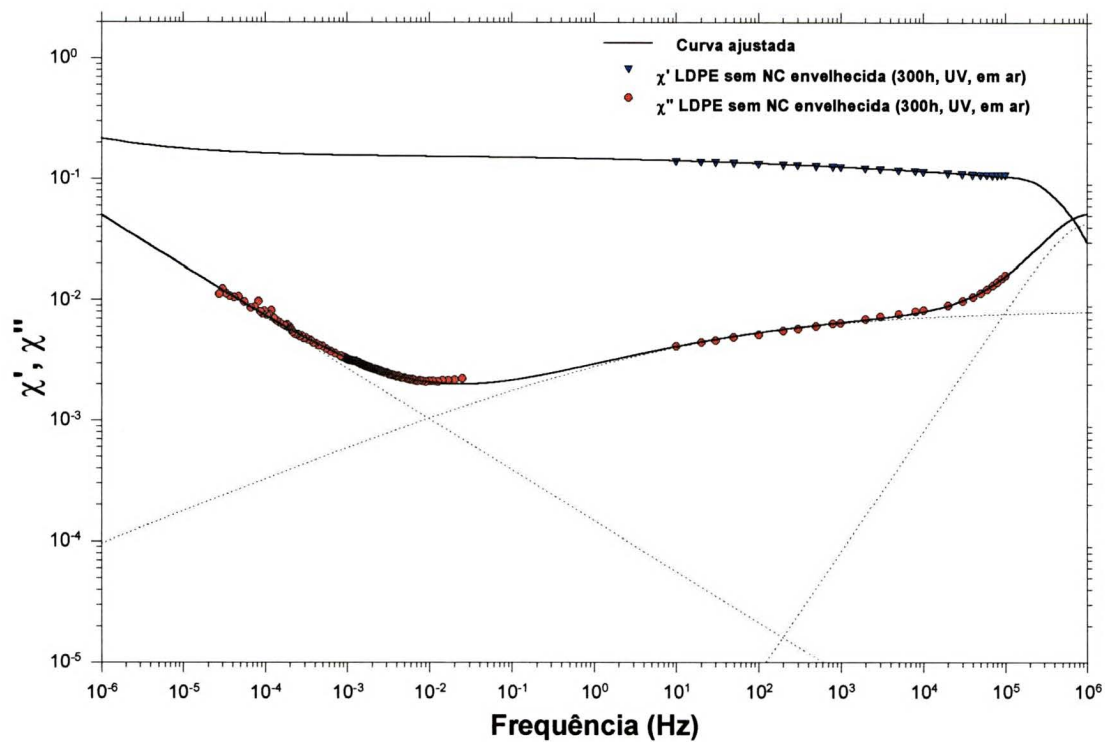


Figura 5.25: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (300h, UV, em ar)

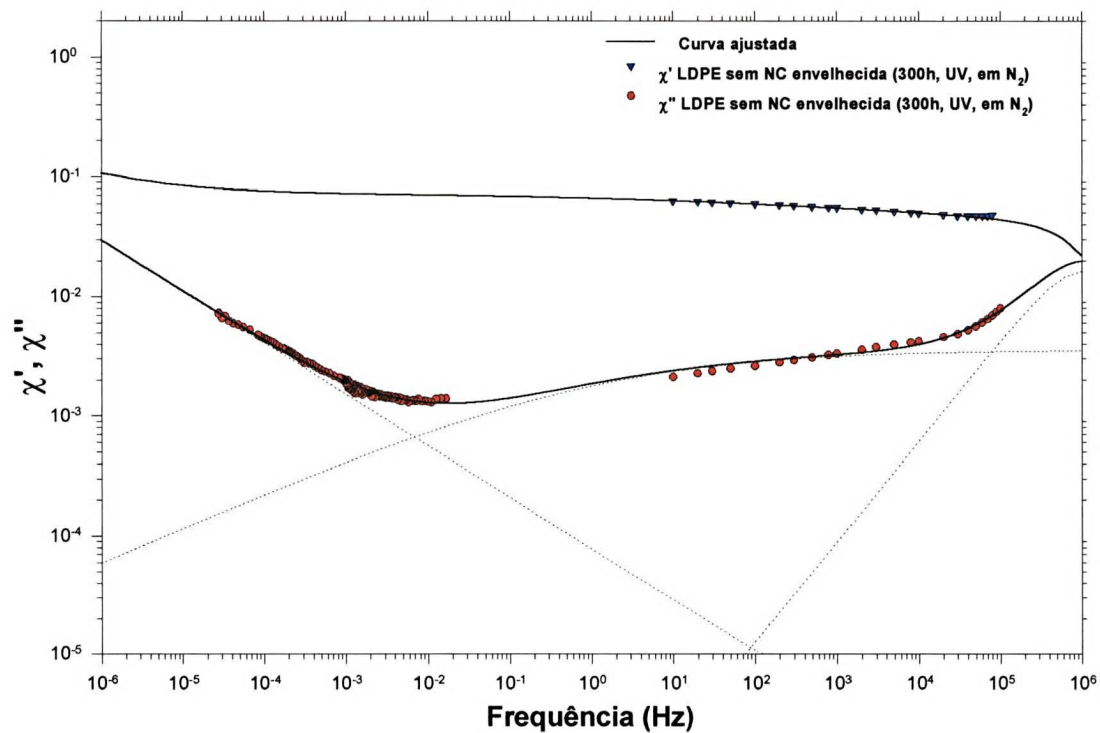


Figura 5.26: Comportamento dielétrico da amostra de LDPE sem negro de carbono (NC), envelhecida (300h, UV, em N₂)

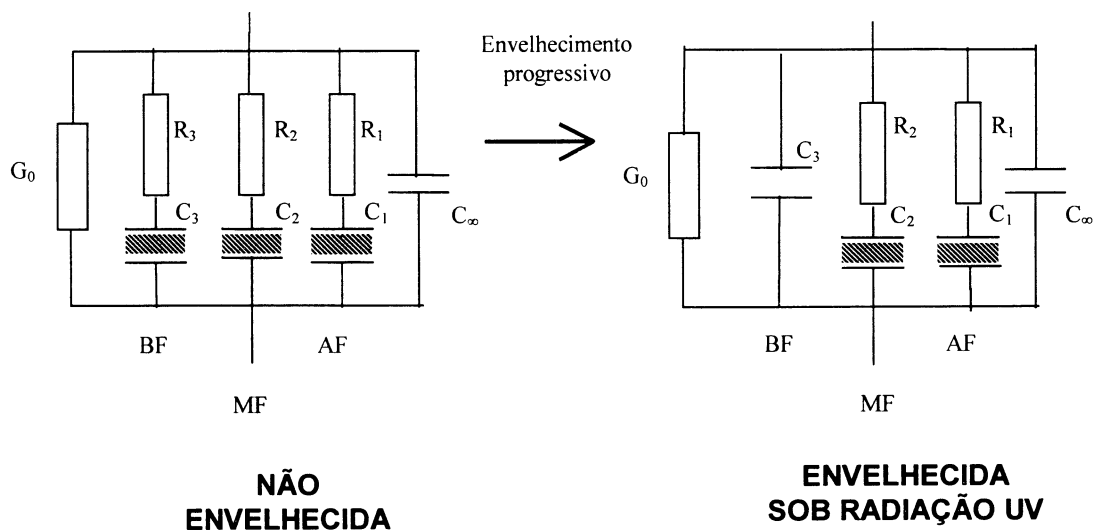


Figura 5.27: Circuito elétrico equivalente das amostras planas de LDPE com negro de carbono (NC); com o processo de envelhecimento o comportamento das amostras tende a assumir o circuito equivalente da direita, onde o capacitor C_3 é independente da frequência.

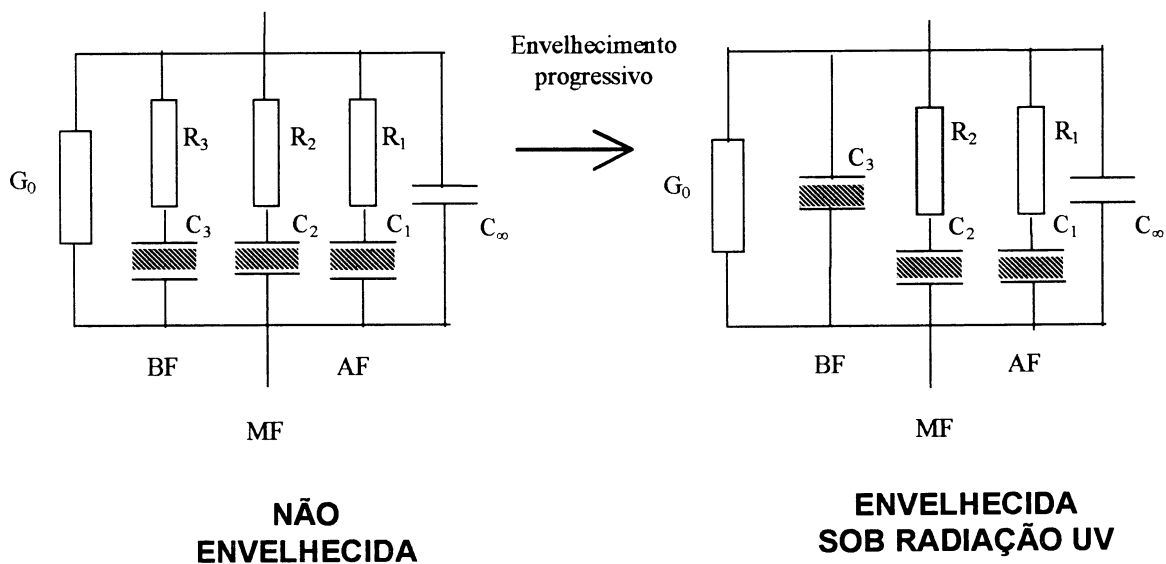


Figura 5.28: Circuito elétrico equivalente das amostras planas de LDPE sem negro de carbono (NC); com o processo de envelhecimento o comportamento das amostras tende a assumir o circuito equivalente da direita, onde o capacitor C_3 é dependente da frequência.

Tabela 6: FUNÇÃO SUSCEPTIBILIDADE DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA AJUSTADA COM AS FUNÇÕES DE JONSHER

$$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}}$$

Amostras com Negro de Carbono (NC)	Intervalo de Frequência	Parâmetros				
		A	m	n	ω_p	$\epsilon_{\infty 1}$
Não Envelhecida	BF	5.5×10^{-2}	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-1}	6.8×10^{-4}	2.3
	MF	4.1×10^{-2}	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-1}	1.0×10^0	
	AF	6.0×10^{-2}	7.0×10^{-1}	3.0×10^{-1}	1.3×10^6	
Envelhecida (UV, 50h, em ar)	BF	2.4×10^{-2}	3.0×10^{-1}	7.0×10^{-1}	3.2×10^{-5}	2.3
	MF	1.8×10^{-2}	4.9×10^{-1}	5.1×10^{-1}	1.1×10^{-1}	
	AF	2.5×10^{-2}	5.3×10^{-1}	4.7×10^{-1}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 100h, em ar)	BF	2.5×10^{-2}	3.5×10^{-1}	6.5×10^{-1}	5.0×10^{-5}	2.3
	MF	1.0×10^{-2}	4.5×10^{-1}	5.5×10^{-1}	5.1×10^{-2}	
	AF	2.5×10^{-2}	4.5×10^{-1}	8.6×10^{-1}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 150h, em ar)	BF	3.2×10^{-2}	2.0×10^{-1}	7.9×10^{-1}	8.4×10^{-6}	2.0
	MF	4.5×10^{-3}	7.8×10^{-1}	2.2×10^{-1}	3.8×10^{-2}	
	AF	6.7×10^{-2}	6.6×10^{-1}	3.5×10^{-1}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 200h, em ar)	BF	2.6×10^{-2}	1.9×10^{-1}	8.0×10^{-1}	7.0×10^{-6}	2.0
	MF	7.3×10^{-3}	6.0×10^{-1}	3.9×10^{-1}	2.1×10^{-2}	
	AF	4.3×10^{-2}	6.0×10^{-1}	1.0×10^0	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 250h, em ar)	BF	4.0×10^{-2}	1.0×10^0	8.0×10^{-1}	2.7×10^{-8}	2.4
	MF	9.7×10^{-3}	4.0×10^{-1}	6.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}	
	AF	7.0×10^{-2}	6.0×10^{-1}	3.0×10^{-1}	1.5×10^6	
Envelhecida (UV, 300h, em ar)	BF	5.0×10^{-2}	2.0×10^{-1}	8.0×10^{-1}	6.2×10^{-7}	2.2
	MF	1.0×10^{-2}	8.0×10^{-1}	2.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}	
	AF	6.0×10^{-2}	6.0×10^{-1}	4.0×10^{-1}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 300h, em N ₂)	BF	2.5×10^{-2}	3.8×10^{-1}	6.2×10^{-1}	7.6×10^{-3}	2.3
	MF	3.0×10^{-2}	4.9×10^{-1}	5.1×10^{-1}	4.6×10^{-5}	
	AF	3.0×10^{-2}	4.3×10^{-1}	5.7×10^{-1}	1.3×10^6	

Tabela 7: FUNÇÃO SUSCEPTIBILIDADE DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA AJUSTADA COM AS FUNÇÕES DE JONSHER

$$\chi''(\omega) = A_3 \omega^{n_3-1} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}} \quad (*)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p_1}}\right)^{1-n_1}} \quad (**)$$

Amostras sem Negro de Carbono (NC)	Intervalo de Frequência	Parâmetros				
		A	m	n	ω_p	$\varepsilon_{\infty 1}$
Não envelhecida **	BF	3.0×10^{-2}	4.0×10^{-1}	6.0×10^{-1}	3.2×10^{-4}	2.3
	MF	6.2×10^{-2}	1.0×10^0	6.0×10^{-1}	1.2×10^0	
	AF	2.0×10^{-2}	1.0×10^0	0.0×10^{-1}	5.8×10^5	
Envelhecida (UV, 50h, em ar) **	BF	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-1}	4.2×10^{-5}	2.3
	MF	4.5×10^{-4}	6.0×10^{-1}	9.9×10^{-1}	1.0×10^0	
	AF	3.0×10^{-2}	1.0×10^0	1.7×10^{-6}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 100h, em ar) *	BF	1.6×10^{-4}	—	6.5×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.2
	MF	9.0×10^{-4}	5.0×10^{-1}	9.9×10^{-1}	8.0×10^0	
	AF	8.0×10^{-2}	1.0×10^0	1.0×10^0	2.0×10^6	
Envelhecida (UV, 150h, em ar) *	BF	3.1×10^{-5}	—	5.0×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.3
	MF	3.6×10^{-3}	2.0×10^{-1}	9.6×10^{-1}	1.0×10^2	
	AF	8.2×10^{-1}	1.0×10^0	1.0×10^{-6}	3.0×10^6	
Envelhecida (UV, 200h, em ar) *	BF	3.7×10^{-5}	—	5.0×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.3
	MF	6.2×10^{-3}	2.0×10^{-1}	9.9×10^{-1}	1.0×10^2	
	AF	3.9×10^{-2}	1.0×10^0	1.0×10^{-6}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 250h, em ar) *	BF	1.5×10^{-5}	—	4.0×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.2
	MF	1.0×10^{-2}	1.4×10^{-1}	8.6×10^{-1}	1.0×10^6	
	AF	7.0×10^{-2}	6.0×10^{-1}	3.0×10^{-1}	1.5×10^6	
Envelhecida (UV, 300h, em ar) *	BF	1.5×10^{-4}	—	6.0×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.2
	MF	8.4×10^{-3}	3.0×10^{-1}	1.0×10^0	1.3×10^1	
	AF	9.0×10^{-2}	1.0×10^0	5.0×10^{-7}	1.0×10^6	
Envelhecida (UV, 300h, em N ₂) *	BF	7.8×10^{-5}	—	5.7×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.4
	MF	3.6×10^{-3}	3.0×10^{-1}	1.0×10^0	1.0×10^0	
	AF	3.3×10^{-2}	8.4×10^{-1}	1.6×10^{-1}	1.0×10^6	

5.3 Resistividade Superficial e Volumétrica

As medidas de resistividade superficial e volumétrica nas amostras planas de LDPE com e sem NC seguiram o procedimento experimental adotado no capítulo IV seção 4.2.1. Nas figuras 5.29 e 5.30 pode ser observado o comportamento da resistividade superficial das amostras planas de LDPE com e sem NC, respectivamente. Na figura 5.29, observa-se que à medida que o envelhecimento prossegue, a resistividade superficial da amostra com NC parece tender a assumir um comportamento constante. Por outro lado, a figura 5.30 revela que a amostra sem NC apresenta após um acréscimo inicial, um lento decaimento da resistividade superficial com o tempo de envelhecimento.

O comportamento da resistividade superficial das amostras com NC (figura 5.29) parece mostrar a tendência em gerar cargas (íons) superficiais é aproximadamente constante com o tempo de envelhecimento. Por outro lado, o comportamento decrescente da resistividade superficial das amostras sem NC com o envelhecimento (figura 5.30), sugere uma maior presença de cargas (íons) superficiais produzidas, indicando um aumento da condutividade superficial das amostras.

O comportamento da resistividade volumétrica das amostras planas de LDPE, com NC e sem NC, pode ser observado nas figuras 5.31 e 5.32. Na figura 5.31 é mostrado o comportamento das amostras planas de LDPE com NC revelando após um acréscimo inicial um lento decaimento (i.e., um comportamento aproximadamente constante) da resistividade volumétrica em função do tempo de envelhecimento. Por outro lado, na figura 5.32 as amostras de LDPE sem NC apresentam uma tendência de decréscimo inicial, em seguida um lento decaimento da resistividade volumétrica com o tempo de envelhecimento. É sugerido que o comportamento decrescente da resistividade volumétrica em função do tempo de envelhecimento, para as amostras sem NC, pode ser devido à tendência de aumento de cargas (íons) intersticiais no interior das amostras, geradas pelo processo foto-oxidativo, à medida que o envelhecimento prossegue.

5.4 Perda de Massa

As medidas de massa realizadas nas amostras planas de LDPE com NC (figura 5.33) e sem NC (figura 5.34) obedecem o procedimento experimental descrito no capítulo VI seção 4.2.1. Analisando a figura 5.33, pode-se observar que as amostras com NC apresentam uma tendência de um lento decréscimo da massa com o tempo de envelhecimento.

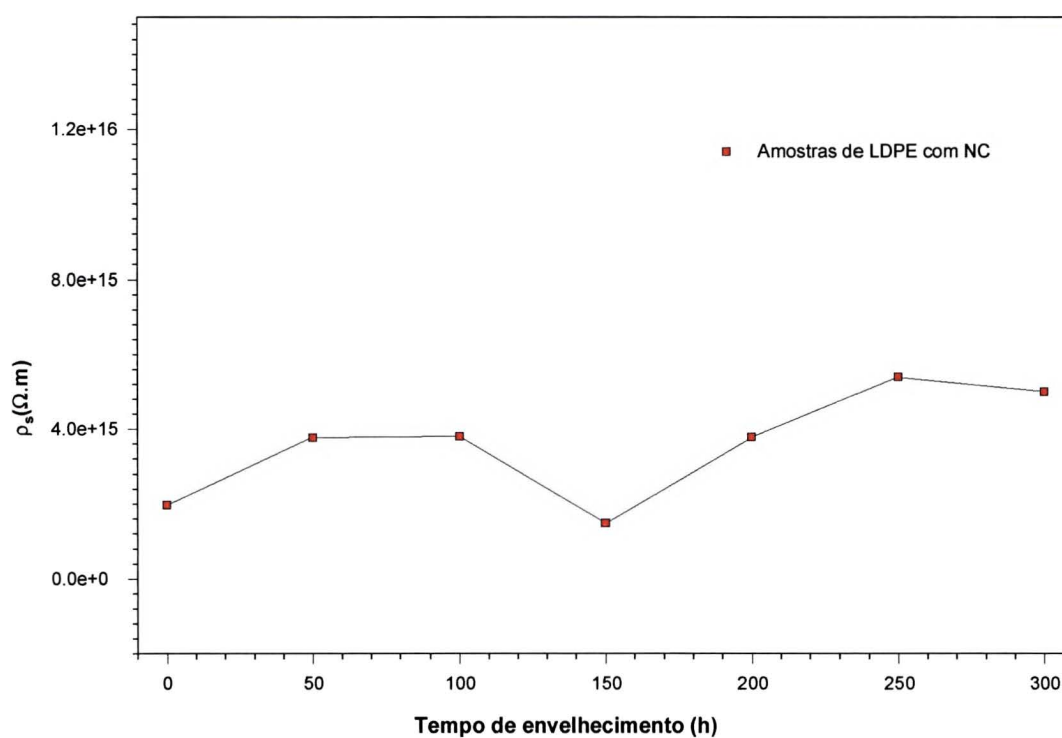


Figura 5.29: Comportamento da resistividade superficial das amostras planas de LDPE com NC à medida que foram gradualmente envelhecidas sob radiação UV em ar.

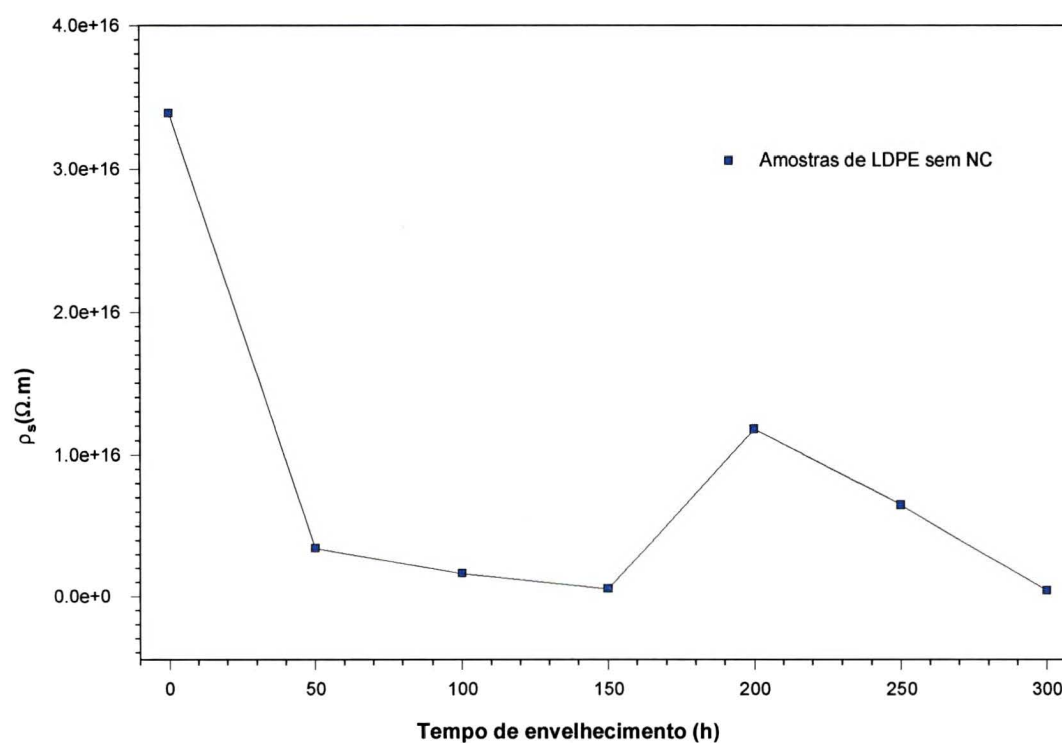


Figura 5.30: Comportamento da resistividade superficial das amostras planas de LDPE sem NC à medida que foram gradualmente envelhecidas sob radiação UV em ar.

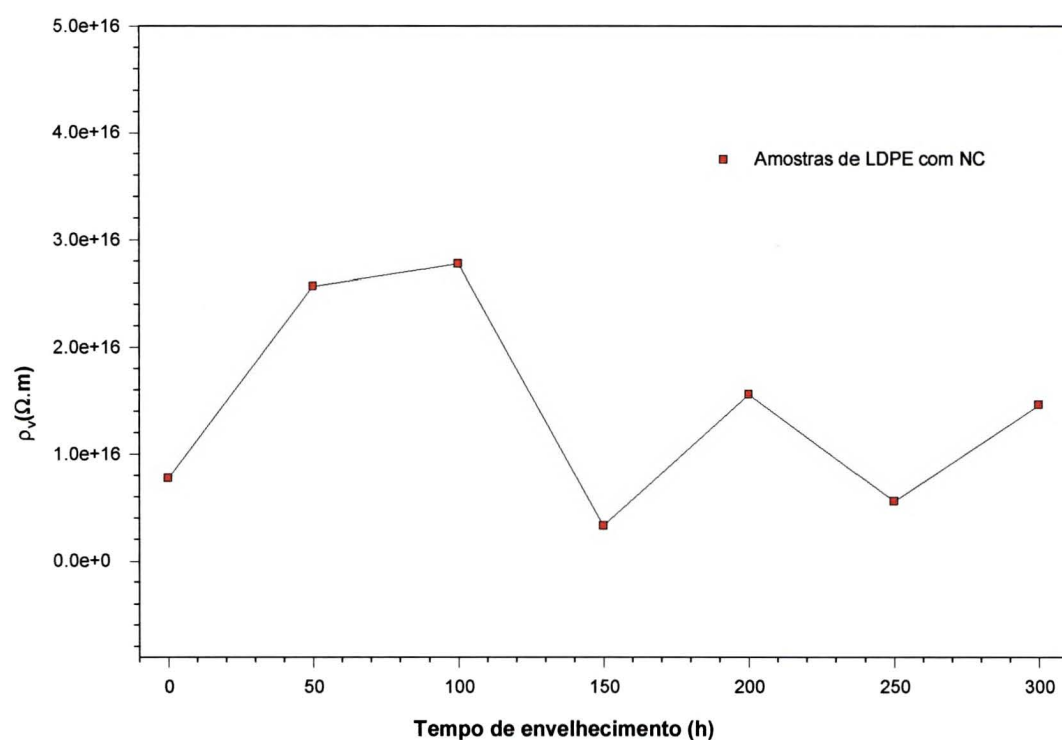


Figura 5.31: Comportamento da resistividade volumétrica das amostras planas de LDPE com NC à medida que foram gradualmente envelhecidas sob radiação UV em ar.

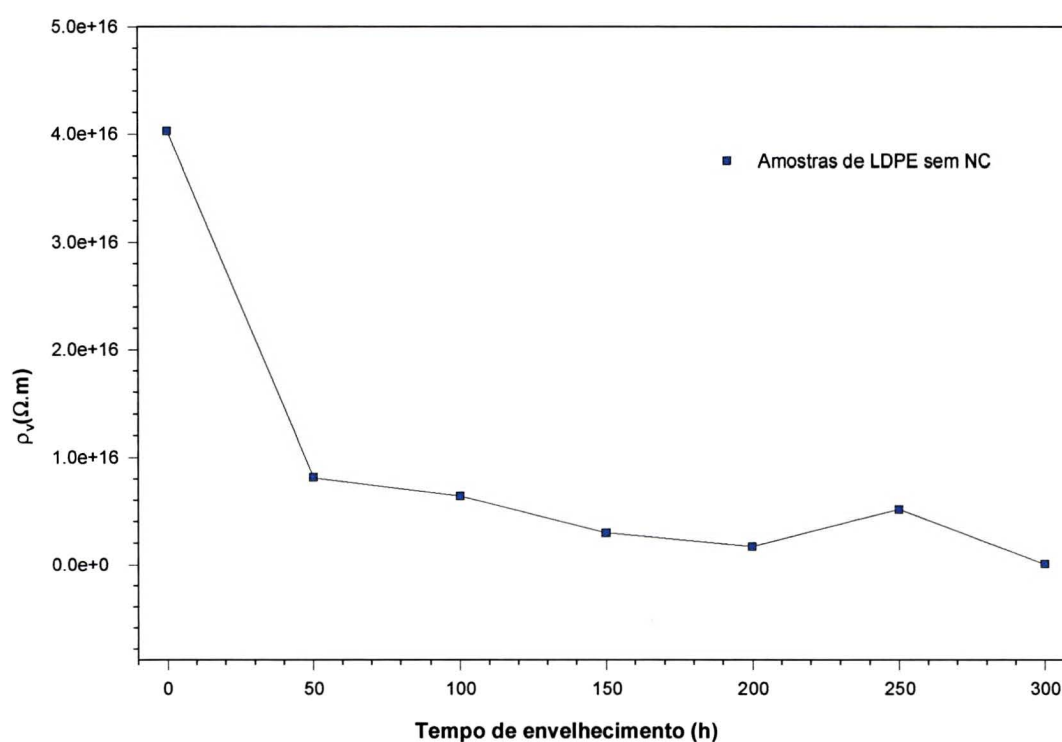


Figura 5.32: Comportamento da resistividade volumétrica das amostras planas de LDPE sem NC à medida que foram gradualmente envelhecidas sob radiação UV em ar.

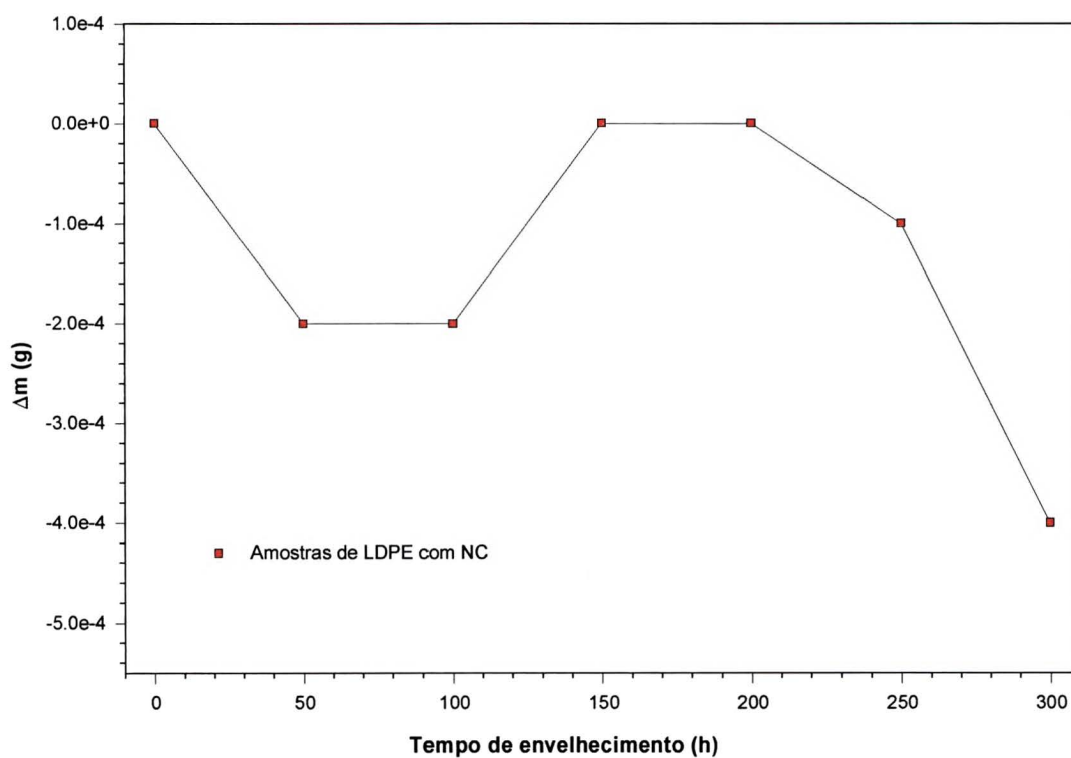


Figura 5.33: Comportamento de perda de massa das amostras planas de LDPE com NC à medida que foram gradualmente envelhecidas sob radiação UV em ar.

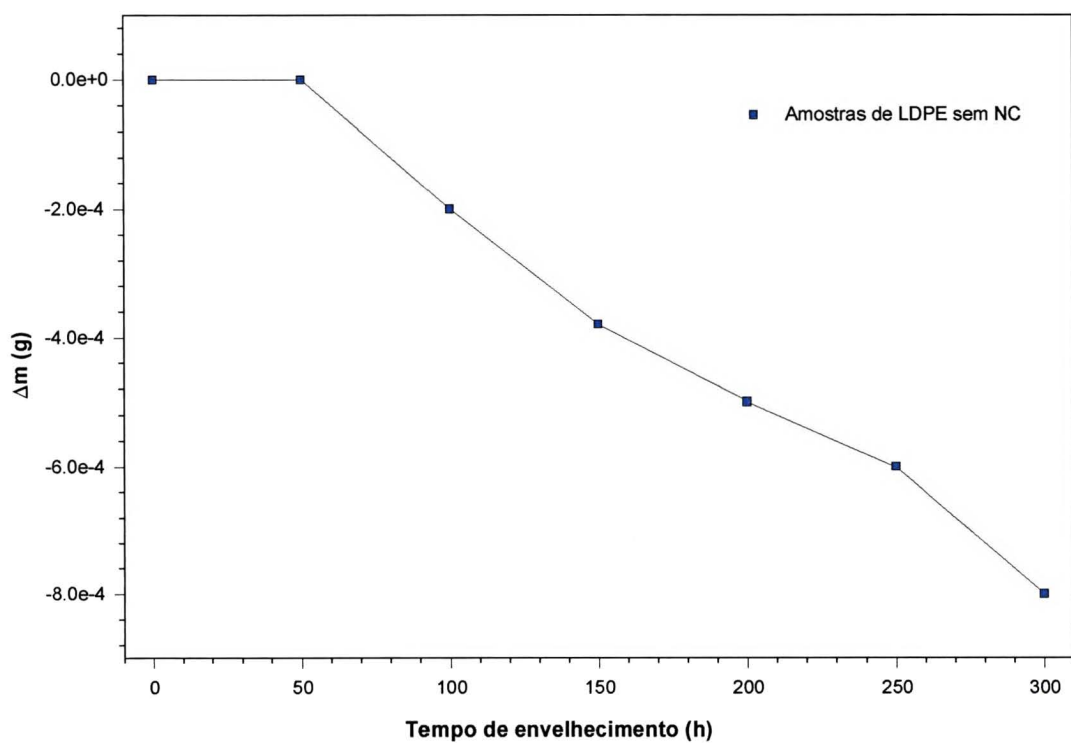


Figura 5.34: Comportamento de perda de massa das amostras planas de LDPE sem NC à medida que foram gradualmente envelhecidas sob radiação UV em ar.

Por outro lado, as amostras sem NC (figura 5.34) revelam uma tendência de uma rápida perda de massa à medida que envelhecem. No processo de envelhecimento através da radiação UV, uma perda de massa pode ser esperada. Entretanto, observou-se que nas amostras com NC a perda de massa é menos significativa, como pode ser observado na figura 5.33, enquanto que amostras sem NC mostram um decréscimo acentuado à medida que envelhecem como pode ser visto na figura 5.34.

5.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Através do procedimento experimental do capítulo IV seção 4.2.6 foram obtidos os espectros de FTIR das amostras planas de LDPE com NC (figuras 5.35 e 5.36) e sem NC (figuras 5.37-5.39). Na figura 5.35 é apresentado o espectro completo das amostras com NC mostrando o pico de absorção em 1739.6cm^{-1} , e uma ampliação nesta região pode ser vista na figura 5.36. Observando a figura 5.37, pode-se notar o espectro completo das amostras sem NC, bem como duas regiões de absorção em evidência 1713.5cm^{-1} e 1641.5cm^{-1} . As figuras 5.48 e 5.49 são, respectivamente, ampliações das regiões 1713.5cm^{-1} e 1641.5cm^{-1} da figura 5.37. Deve ser observado que todas as figuras contento resultados do espectro de FTIR, tiveram a linha base já considerada.

As amostras planas de LDPE com NC (figura 5.35) apresentam um aumento significativo, com o tempo de envelhecimento, do pico de absorção localizado aproximadamente na região de 1739.6cm^{-1} , o qual poderia, devido ao nível de envelhecimento apresentado pela amostra, ser atribuído à presença de ésteres (R-COO-R') e, portanto, a ocorrência de oxidação [58,59].

Por outro lado, nas amostras planas de LDPE sem NC (figura 5.38) é observada a existência de dois grupos carboxílicos, os quais também devido ao grau de envelhecimento das amostras, podem ser atribuídos à presença de cetonas (R-CO-R') e ésteres (R-COO-R') [58,59]. A ocorrência de cetonas (R-CO-R') é demonstrado pela presença de um pico de absorção, localizado aproximadamente na região de 1713.6cm^{-1} . A presença de ésteres (R-COO-R') pode ser evidenciada na região de absorção em aproximadamente 1740cm^{-1} (figura 5.38). Além disso, pode ser também observado um aumento, com o tempo de envelhecimento, do pico de absorção localizado aproximadamente em 1641.5cm^{-1} (figura 5.39). A existência deste pico nesta região sugere a possível ocorrência de cisão de cadeias (C=C) provocada pela radiação UV [58,59].

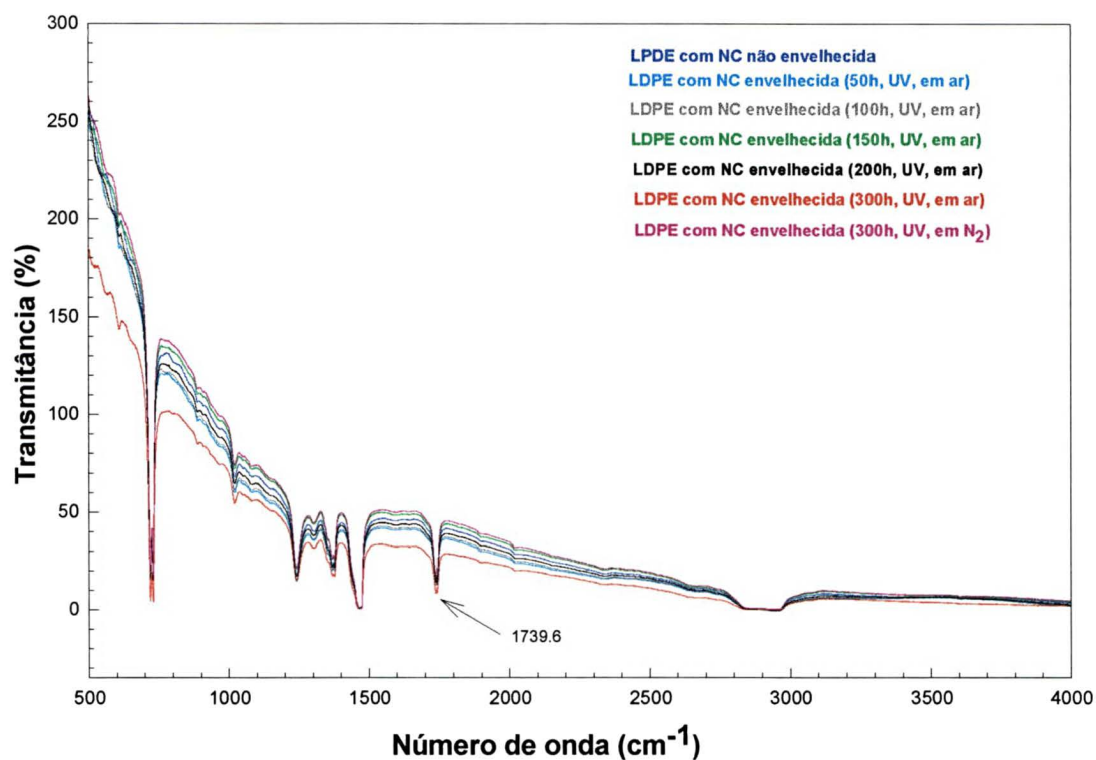


Figura 5.35: Espectros de FTIR das amostras planas de LDPE com negro de carbono (NC)

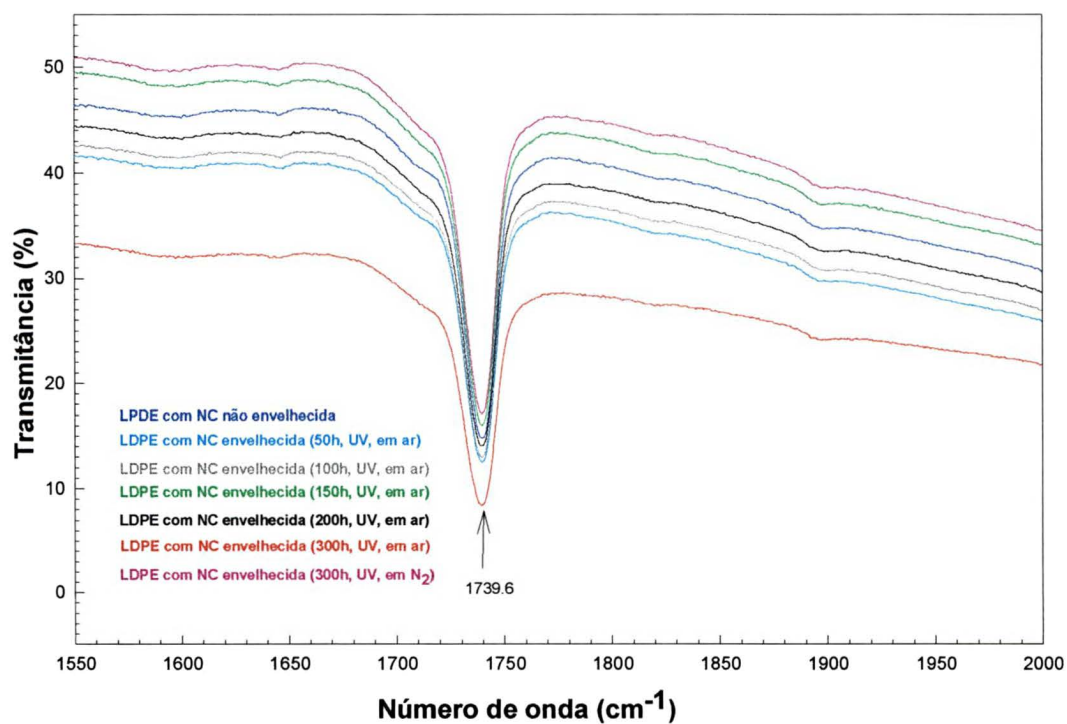


Figura 5.36: Ampliação realizada nos espectros de FTIR das amostras planas de LDPE com negro de carbono sobre a região de 1730cm⁻¹.

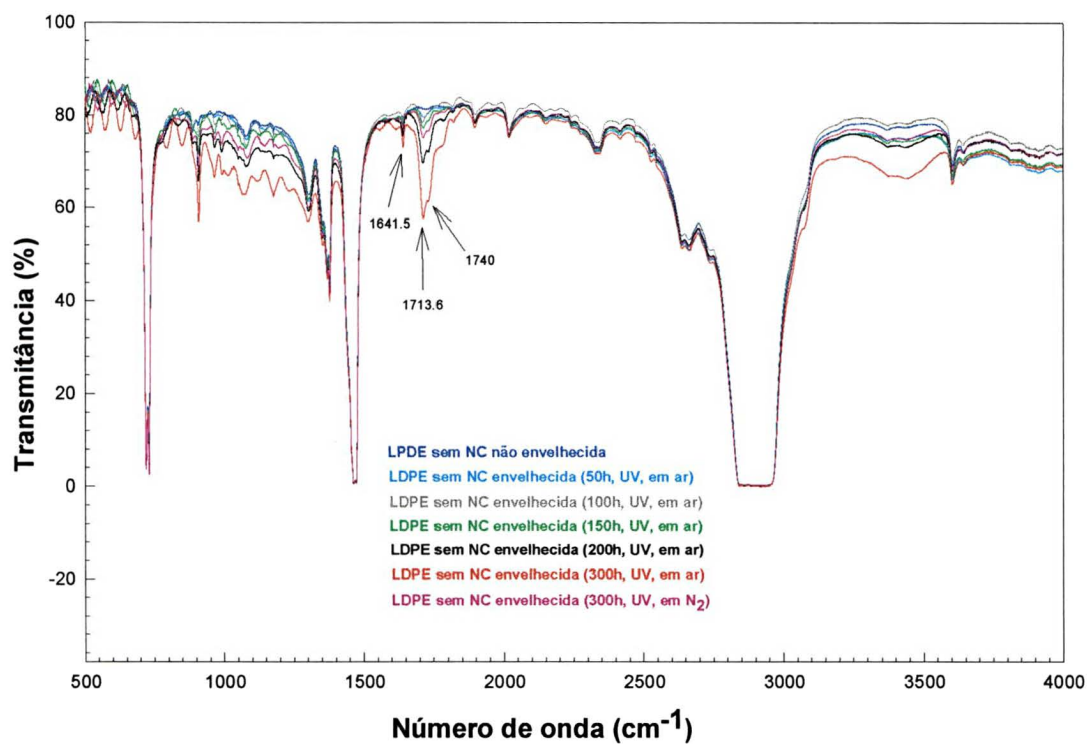


Figura 5.37: Espectros de FTIR das amostras de LDPE sem negro de carbono (NC)

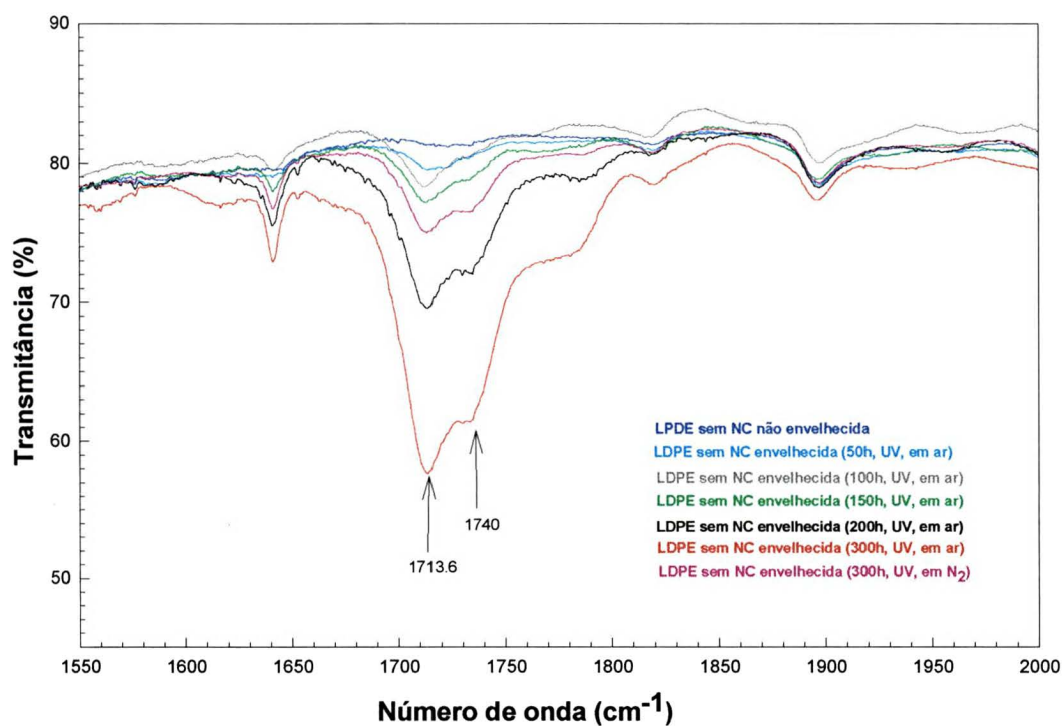


Figura 5.38: Ampliação realizada nos espectros de FTIR das amostras planas de LDPE sem negro de carbono sobre as regiões de 1713.6cm^{-1} e 1740cm^{-1} .

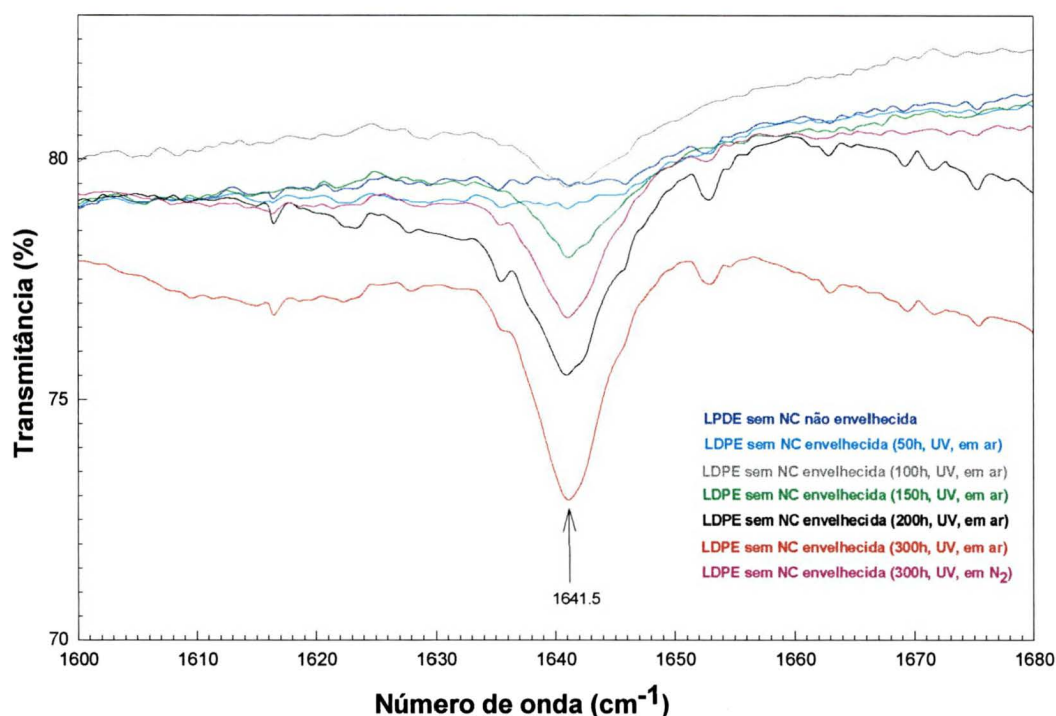


Figura 5.39: Ampliação realizada nos espectros de FTIR das amostras planas de LDPE sem negro de carbono sobre a região de 1641.5cm^{-1} .

5.6 Análise Térmica

As amostras de LDPE com e sem NC foram submetidas a duas técnicas de análise térmica distintas, (i) Análise Termogravimétrica (TGA) e (ii) Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) (ver capítulo IV seção 4.2.6). Na figura 5.40 é apresentado o gráfico de perda percentual de massa em função da temperatura das amostras planas de LDPE com NC. A perda de material polimérico inicia-se em aproximadamente 350°C e, a uma temperatura de aproximadamente 490°C pode ser observada a quantidade de negro de carbono que ainda resta, até aproximadamente 660°C . As quantidades percentuais de teor de negro de carbono das amostras são mostradas na Tabela 8.

Na figura 5.41 pode ser observado o gráfico de perda percentual de massa em função da temperatura obtido das amostras sem NC. Na região em torno de 300°C , inicia-se a perda de material polimérico e a perda total de massa do polímero é atingida em aproximadamente 460°C . Para temperaturas maiores, os resíduos encontrados podem indicar a presença de material inorgânico (carga inorgânica) nas amostras sem NC. Na Tabela 9 é mostrada a quantidade percentual de carga inorgânica encontrada nas amostras sem NC.

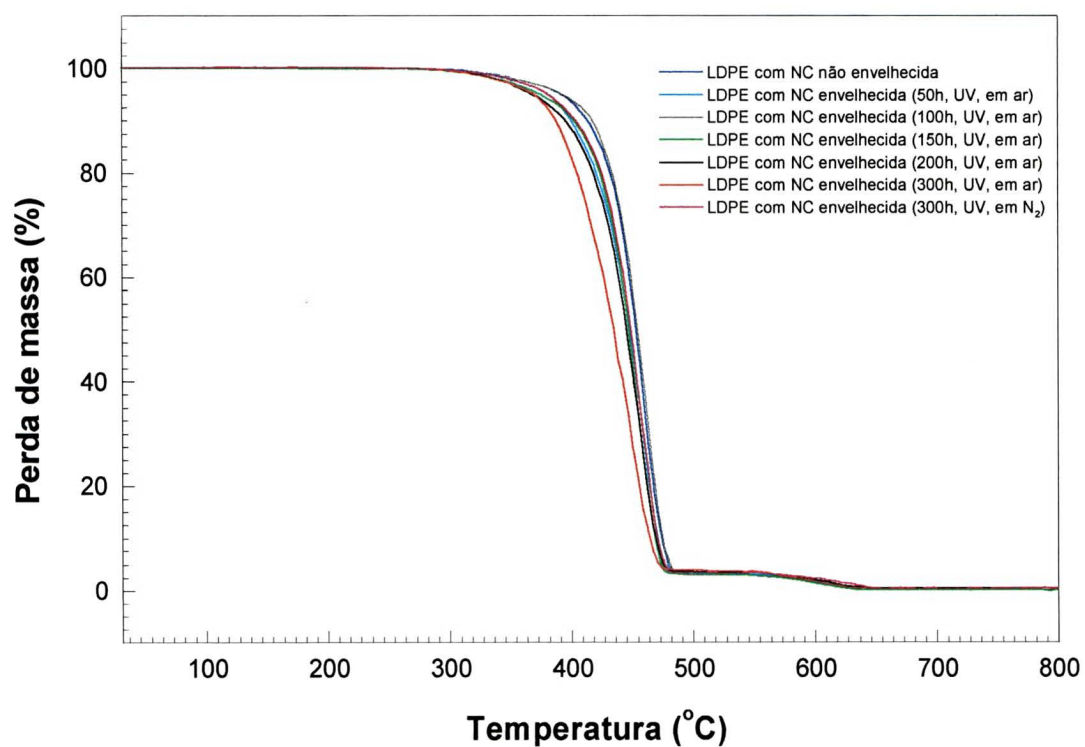


Figura 5.40: Perda de massa em função da temperatura para as amostras de LDPE com NC.

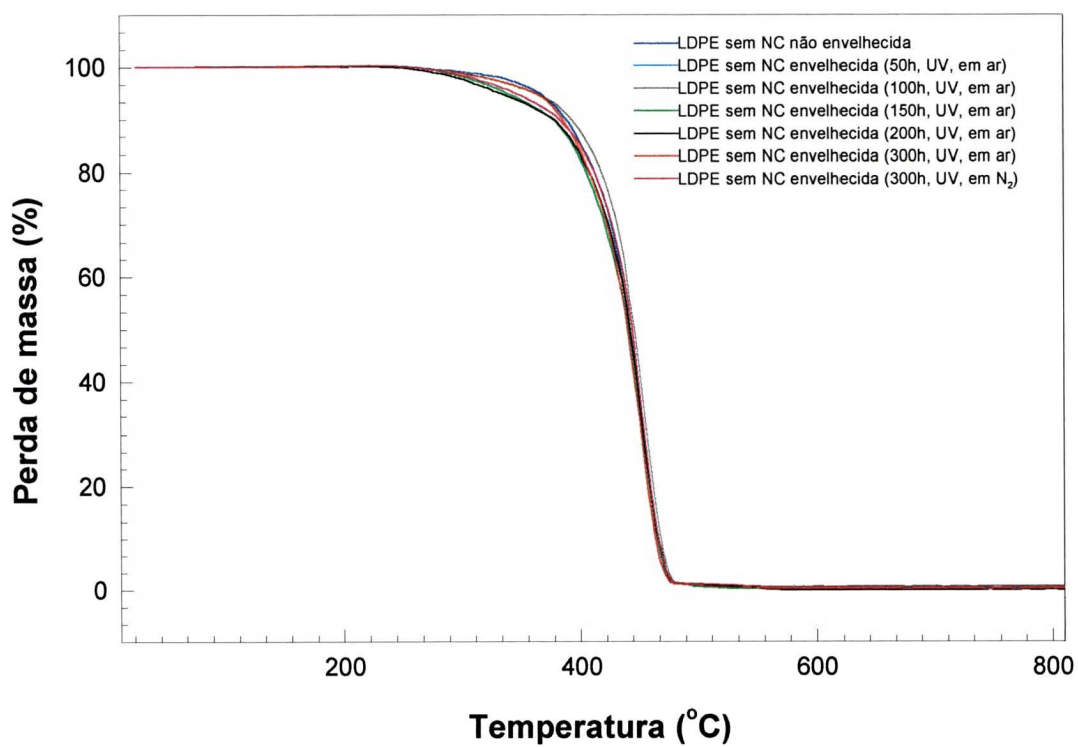


Figura 5.41 Perda de massa em função da temperatura para as amostras de LDPE sem NC.

Tabela 8: RESULTADOS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	
Amostras com Negro de Carbono (NC)	Quantidade de Negro de Carbono (%)
Não envelhecida	3.11
Envelhecida (50h, UV, em ar)	3.15
Envelhecida (100h, UV, em ar)	3.02
Envelhecida (150h, UV, em ar)	3.14
Envelhecida (200h, UV, em ar)	3.28
Envelhecida (300h, UV, em ar)	3.69
Envelhecida (300h, UV, em N ₂)	3.13

Tabela 9: RESULTADOS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	
Amostras sem Negro de Carbono (NC)	Quantidade de Carga Inorgânica (%)
Não envelhecida	0.35
Envelhecida (50h, UV, em ar)	0.17
Envelhecida (100h, UV, em ar)	0.80
Envelhecida (150h, UV, em ar)	0.21
Envelhecida (200h, UV, em ar)	0.30
Envelhecida (300h, UV, em ar)	0.96
Envelhecida (300h, UV, em N ₂)	0.53

Através da técnica de DSC foi possível determinar a temperatura de fusão e temperatura de oxidação das amostras planas de LDPE com e sem NC (ver capítulo IV seção 4.2.6). Nas figuras 5.42 e 5.43 pode ser observado o comportamento térmico das amostras com NC submetidas à técnica de DSC. Na figura 5.42 são indicadas as temperaturas de oxidação, e a figura 5.43 mostra uma ampliação da região de temperatura em que ocorre a fusão das amostras com NC.

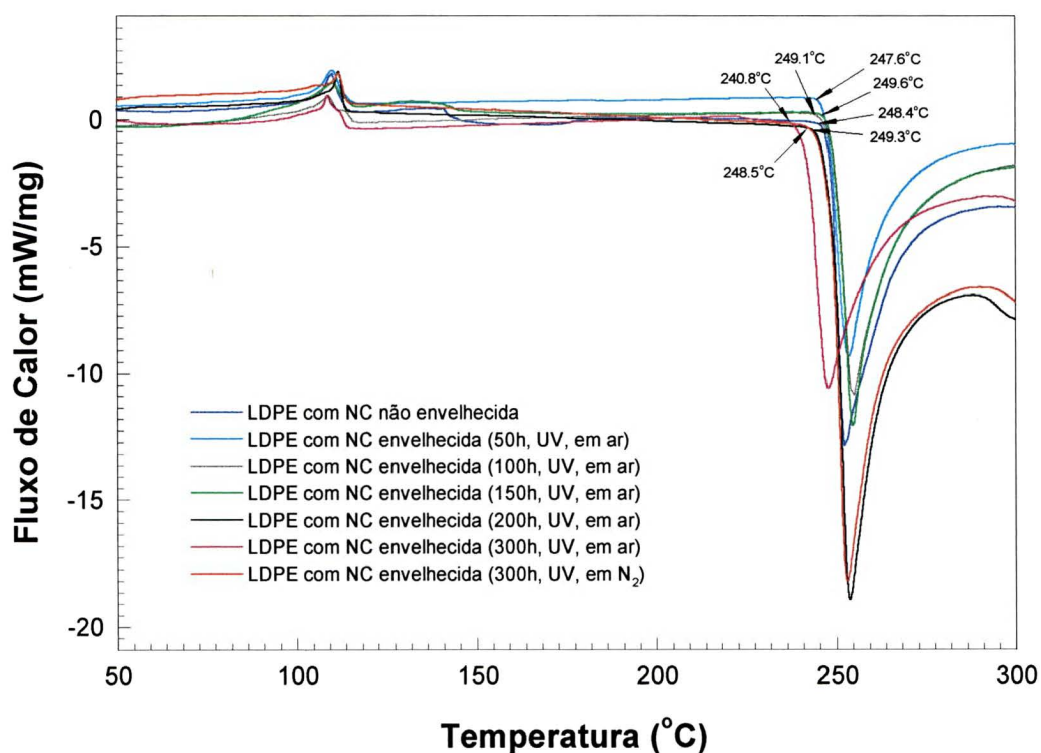


Figura 5.42: Gráfico obtido das medidas de calorimetria diferencial por varredura para as amostras de LDPE com NC.

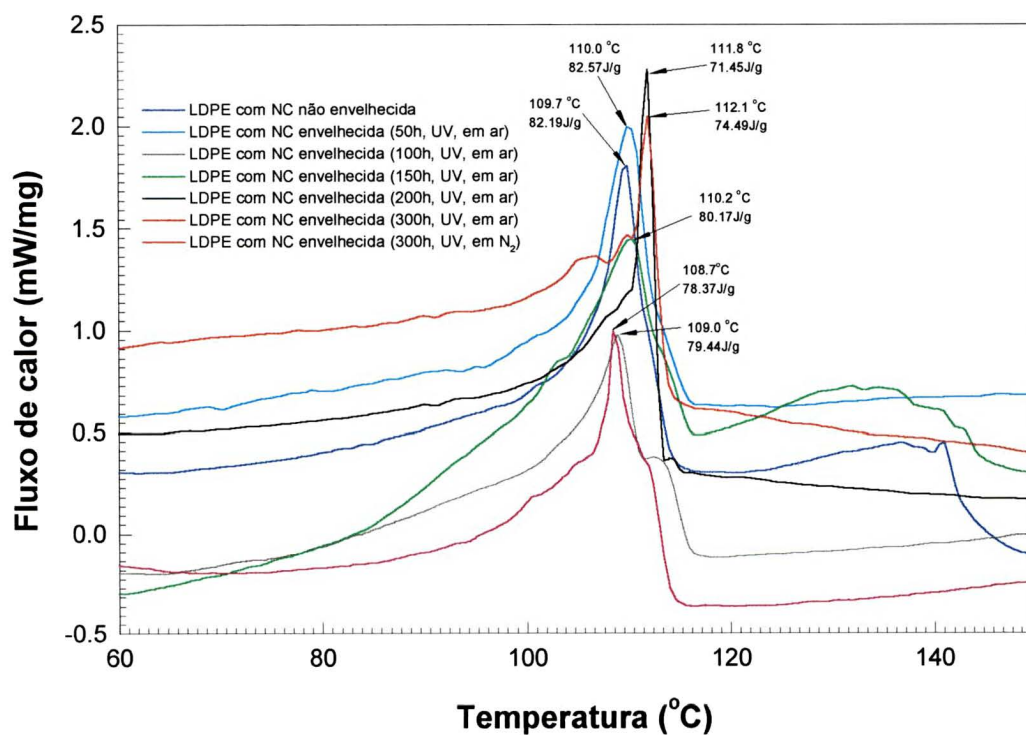


Figura 5.43: Ampliação do gráfico obtido por DSC para as amostras de LDPE com NC, revelando as temperaturas de fusão bem como o fluxo de calor absorvido para a fusão das amostras.

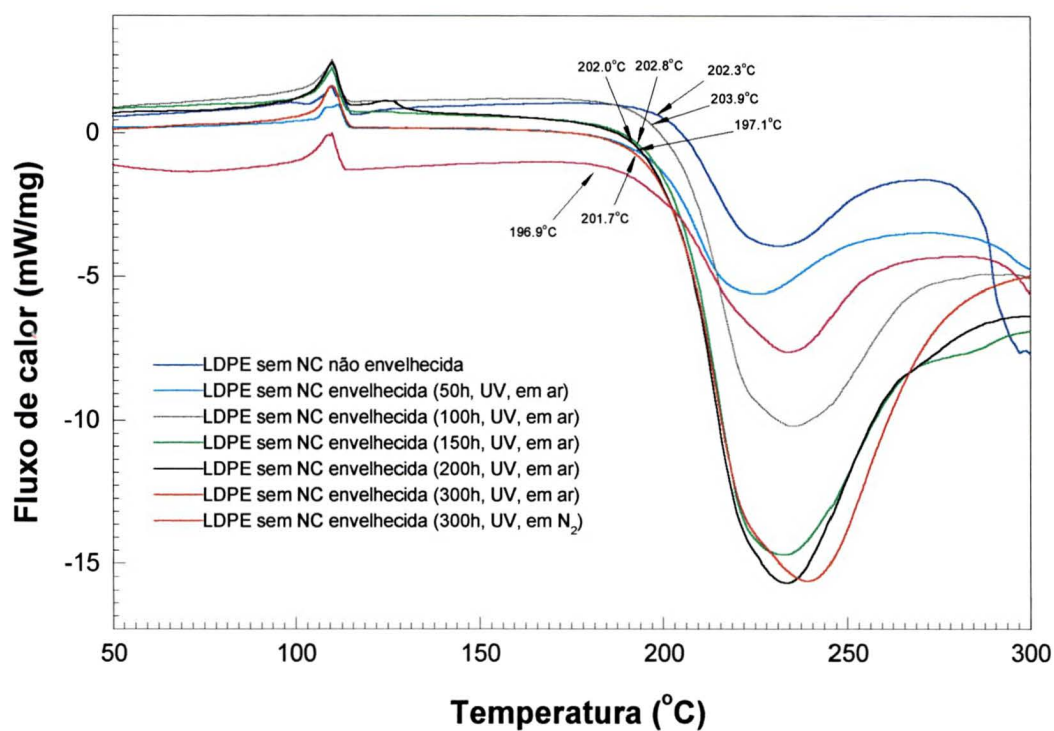


Figura 5.44: Gráfico obtido das medidas de calorimetria diferencial por varredura para as amostras de LDPE sem NC

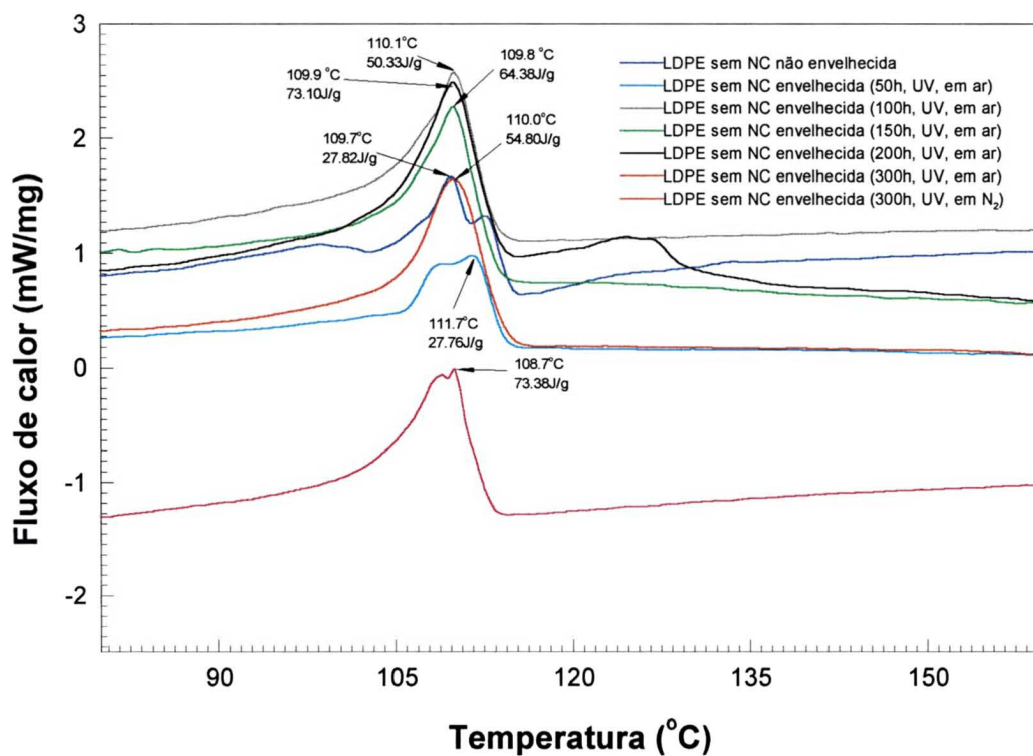


Figura 5.45: Ampliação do gráfico obtido por DSC para as amostras de LDPE sem NC, revelando as temperaturas de fusão bem como o fluxo de calor absorvido para a fusão das amostras.

Na figura 5.44 podem ser observadas as temperaturas de fusão e os respectivos calores de fusão para as amostras de LDPE sem NC. Analisando a figura 5.42, nota-se que para as amostras de LDPE com NC, as temperaturas de oxidação não parecem mudar significativamente com o tempo de envelhecimento, apresentando uma temperatura onde ocorre a liberação de calor bem definida. Observando agora a figura 5.43, nota-se que as temperaturas de fusão para as amostras com NC não parecem sofrer mudanças significativas com o tempo de envelhecimento, assim como o calor de fusão para as amostras.

Na figura 5.44 é apresentado o comportamento térmico das amostras planas de LDPE sem NC, mostrando as respectivas temperaturas de oxidação, e na figura 5.45 é mostrada uma ampliação da região em que ocorrem as temperaturas de fusão e os calores de fusão absorvidos correspondentes. Nota-se, também, que as temperaturas de oxidação também não parecem mudar significativamente com o tempo de envelhecimento. Entretanto, quando comparadas com as amostras com NC, nota-se uma redução na temperatura de oxidação, não apresentando uma temperatura onde ocorre a liberação de calor bem definida. Este comportamento sugere que as amostras com NC parecem mostrar uma estabilidade térmica maior quando comparadas com as amostras desprovidas de NC. Na figura 5.45 é observado que à medida que as amostras sem NC envelhecem, as temperatura de fusão não sofrem mudanças. Por outro lado, o calor de fusão para as amostras sem NC apresenta uma tendência de crescimento, quando comparadas com as amostras com NC, à medida que envelhecem. É sugerido que a tendência de aumento do calor de fusão apresentado, pode estar relacionado com o aumento do grau de cristalinidade das amostras sem NC.

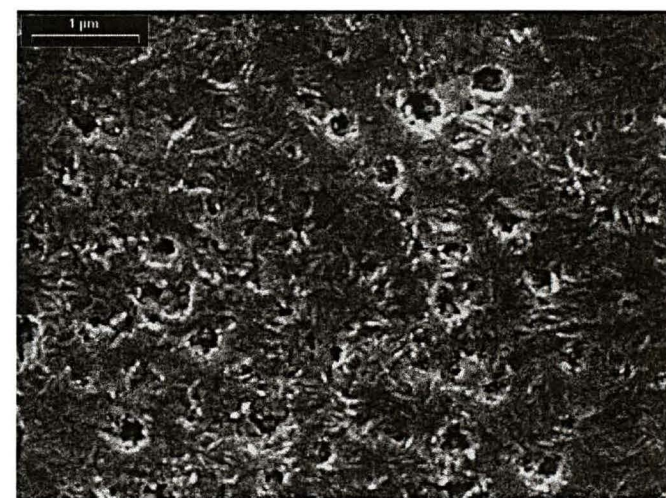
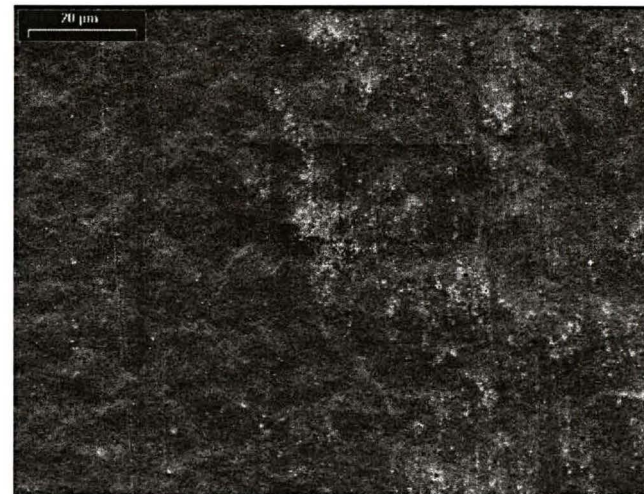
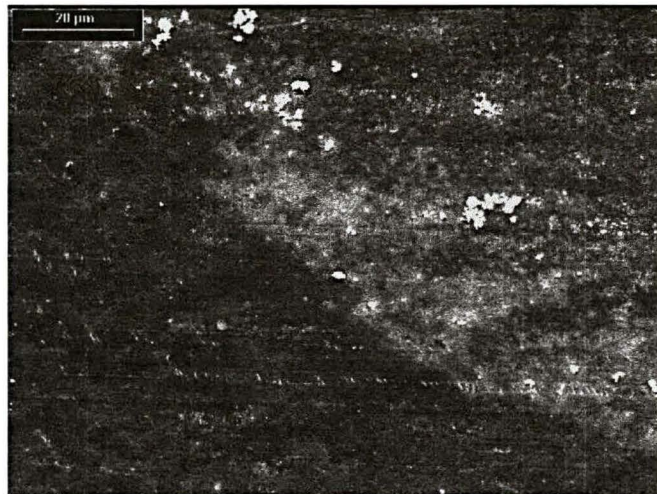
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar os danos provocados pela radiação UV na superfície das amostras planas de LDPE, à medida que foram gradualmente envelhecidas (ver capítulo IV seção 4.27). Nas figuras 5.46a, 5.46b, 5.46c, 5.47a, 5.47b e 5.47c podem ser comparadas, respectivamente, as superfícies das amostras planas de LDPE sem e com NC não envelhecidas, envelhecidas 300h em ar e envelhecidas 500h em ar, em duas diferentes magnificações. A figura 5.46a revela as imperfeições topográficas na superfície das amostras sem NC não envelhecidas, em duas magnificações distintas. Nas figuras 5.47b e 5.47c, pode-se observar a evolução dos danos superficiais causados pela radiação UV sob as amostras sem NC à medida que sofrem

envelhecimento gradual. O nível de degradação superficial revelado já em 300h de envelhecimento é significativo, podendo ser observado rugosidades na superfície geradas pela evaporação de material polimérico. Em 500h de envelhecimento nitidamente pode ser visto o agravamento da degradação superficial das amostras sem NC. Os danos gerados com este tempo de envelhecimento, produziram nas amostras sem NC a abertura de inúmeras microcavidades.

Na figura 5.47a podem ser observadas imperfeições das superfícies das amostras de LDPE com NC não envelhecidas, vistas sob duas diferentes magnificações. Na figura 5.47b, observa-se para a amostra envelhecida 300h alguns danos superficiais gerados pela radiação UV, sob a forma de pequeníssimas cavidades onde os pontos mais claros indicam a presença de NC imediatamente abaixo da superfície. É importante ressaltar que para este tempo de envelhecimento, a perda de material polimérico parece ser menor quando comparado com as amostras desprovidas de NC. Em uma etapa mais adiantada de envelhecimento sob radiação UV, cerca de 500h, a situação superficial muda significativamente, onde pode ser visto pequenos aglomerados de NC na superfície da amostra (figura 5.47c). Neste tempo de envelhecimento uma parcela de material polimérico foi perdida, e em uma imagem de maior magnificação, pode-se observar agregados superficiais de NC.

Nas figuras 5.48a e 5.48b são exibidas as imagens em três magnificações distintas, das amostras de LDPE sem e com NC envelhecidas 300h sob radiação UV em condições de atmosfera inerte de N_2 . Os danos superficiais gerados pela radiação UV incidente sob as amostras tanto sem como com NC parecem ser menores, quando comparados com as amostras envelhecidas em 300h no ar. Nas amostras com NC os efeitos do processo foto-oxidativo parecem ser menos pronunciados. Nas figuras 5.49a-5.49f são apresentadas imagens especiais ilustrando alguns detalhes importantes que ocorreram nas superfícies das amostras. Nas figuras 5.49a-5.49e podem ser vistos os danos na superfície das amostras sem NC envelhecidas 500h em ar, sob a forma de pequenas rachaduras. Na figura 5.49f pode ser observada uma ampliação de um agregado de partículas de NC pertencentes a uma amostra envelhecida 500h sob radiação UV em ar.

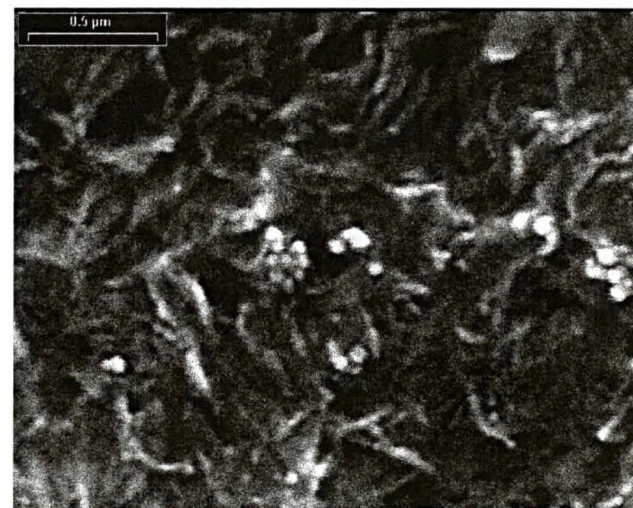
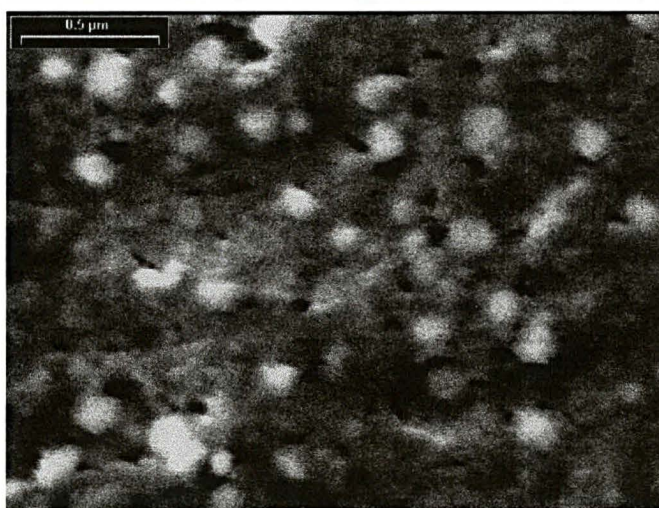
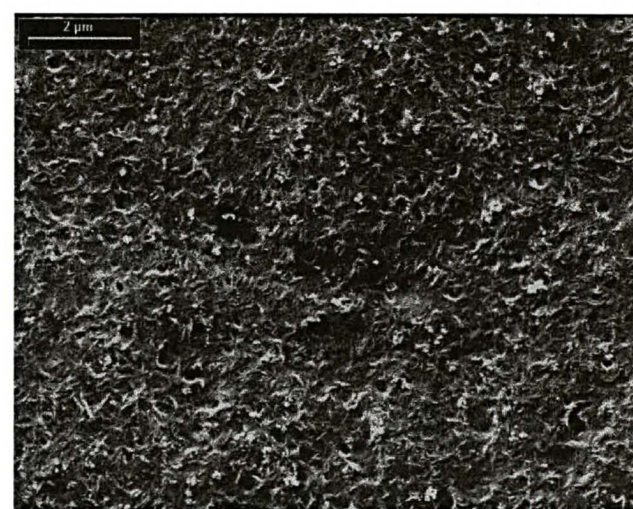
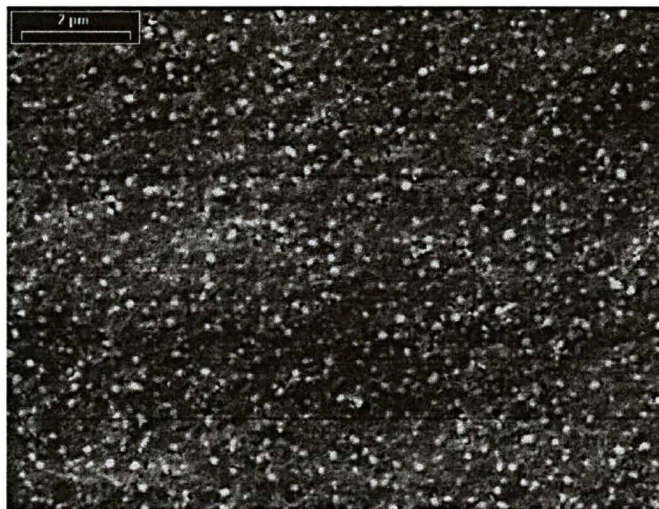
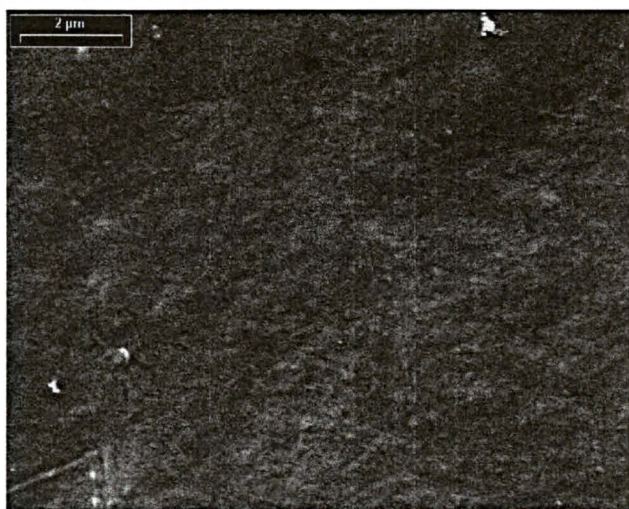


(a)

(b)

(c)

Figura 5.46: Imagens obtidas em diversas magnificações através da técnica de microscopia eletrônica de varredura das amostras de LDPE sem negro de carbono, (a) não envelhecida, (b) envelhecida 300h sob radiação UV em ar e (c) envelhecida 500h sob radiação UV em ar.

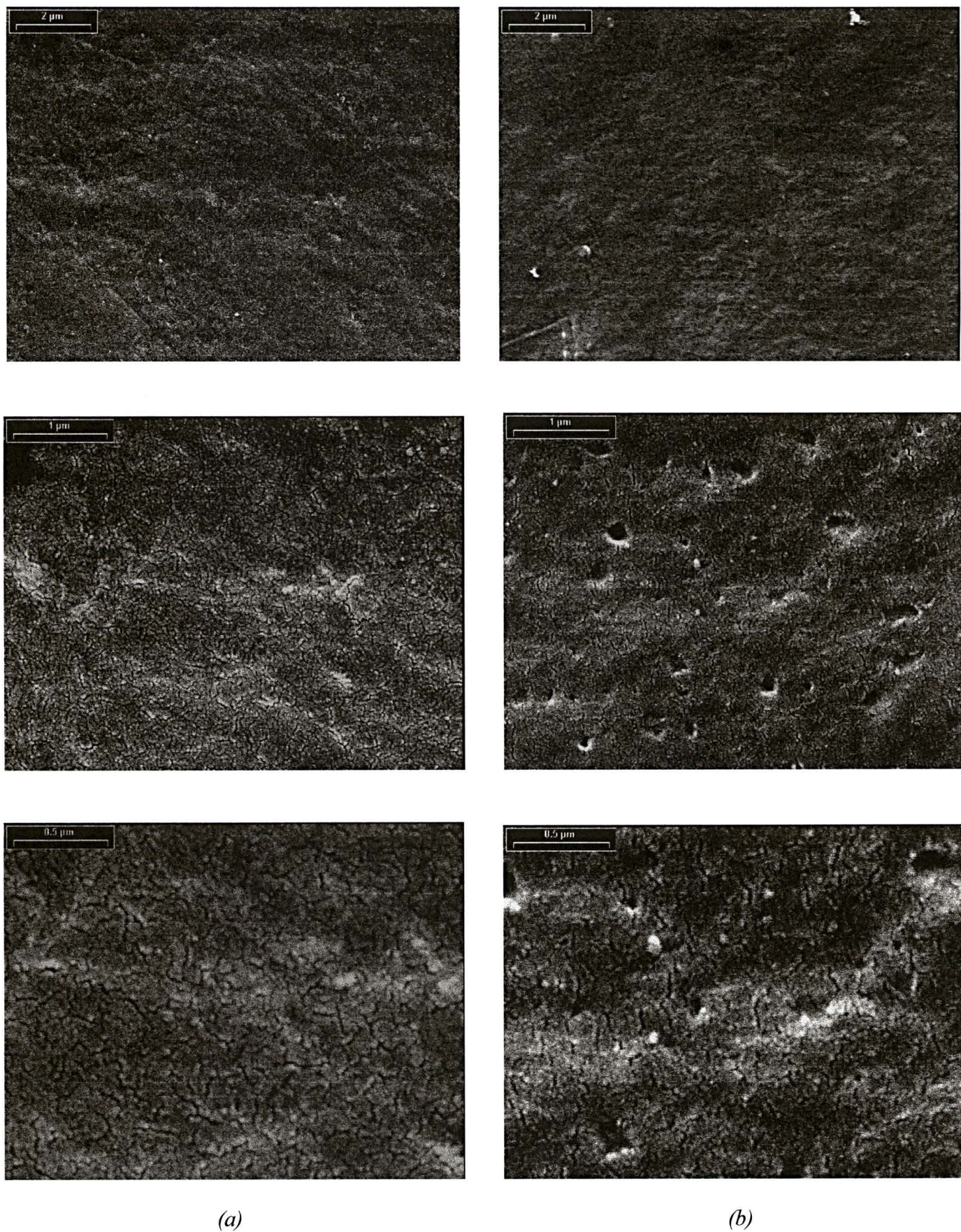


(a)

(b)

(c)

Figura 5.47: Imagens obtidas em diversas magnificações através da técnica de microscopia eletrônica de varredura das amostras de LDPE com negro de carbono, (a) não envelhecida, (b) envelhecida 300h sob radiação UV em ar e (c) envelhecida 500h sob radiação UV em ar.



(a)

(b)

Figura 5.48: Imagens obtidas em diversas magnificações através da técnica de microscopia eletrônica de varredura das amostras de LDPE envelhecidas 300h sob radiação UV em atmosfera inerte de N_2 , (a) amostras sem negro de carbono e (b) amostras com negro de carbono,.



(a)



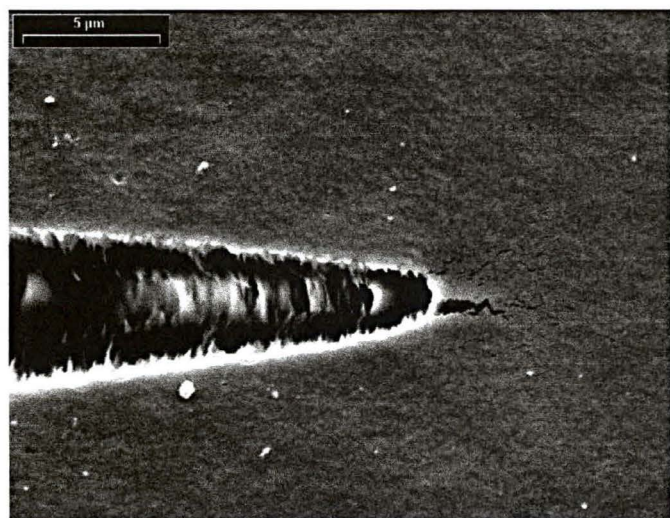
(d)



(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 5.49: Imagens especiais obtidas através de microscopia eletrônica de varredura das amostras de LDPE, (a)-(e) sem negro de carbono envelhecidas 500h sob radiação UV em ar, revelando os danos provocados pelo elevado grau de degradação superficial e em (f) detalhe de um agregado de partículas de negro de carbono em uma amostra envelhecida 500h sob UV em ar.

5.8 Discussão Final

É sugerido que um modelo razoavelmente completo e consistente, para as amostras planas de LDPE, com e sem NC, envelhecidas sob radiação UV, emergiu dos resultados obtidos anteriormente. Pode então ser argumentado que:

- ✓ Na espectroscopia dielétrica, observou-se que as amostras não envelhecidas, tanto com NC como sem NC, apresentam três picos de relaxação, nas regiões de BF, MF e AF, respectivamente.
- ✓ Com a evolução no processo de envelhecimento, na espectroscopia dielétrica foram registradas algumas mudanças substanciais no comportamento nas amostras sem NC. Para estas amostras observou-se um alargamento do pico na região de MF, enquanto que para as amostras com NC, notou-se que pico MF tende a sofrer um estreitamento, à medida que são envelhecidas.
- ✓ Deve ser salientado que as principais modificações na espectroscopia dielétrica ocorreram na região de BF. Nesta região, as amostras sem NC, envelhecidas sob radiação UV, apresentaram a ocorrência de um processo QDC, enquanto que as amostras com NC, mostraram um processo “flat-loss”.
- ✓ Tendo em mente estes resultados, pode ser sugerido que se está observando nas amostras uma transformação do caráter inicial dipolar para o caráter de carga espacial, à medida que o envelhecimento prossegue. É sugerido que a medida que o envelhecimento sob radiação UV evolui, produzindo quebra de cadeias, um processo competitivo envolvendo oxidação e a formação de reticulação fica estabelecido, dando origem a um processo QDC, o qual pode sobrepor-se ao pico de perda ou processo de relaxação.
- ✓ Adicionalmente, pode ser afirmado que os resultados demonstram claramente que o negro de carbono está retardando os efeitos de envelhecimento (quebra de cadeias, oxidação) do polietileno.

Na figura 5.50 é apresentada uma comparação do comportamento dielétrico das amostras sem NC, não envelhecidas e as envelhecidas (300h, sob UV, em ar). Pode ser notado o aumento dos valores de $\chi'(\omega)$ com o tempo de envelhecimento. Para $\chi''(\omega)$, dois picos dipolares são ainda observados nas regiões de MF e AF, e um processo QDC passa a ocorrer na região de BF. As modificações observadas com o tempo de envelhecimento, nas regiões de MF, refletindo também na região de AF, bem como o aumento dos valores de $\chi'(\omega)$, podem ser atribuídas a um aumento de produtos gerados pela oxidação.

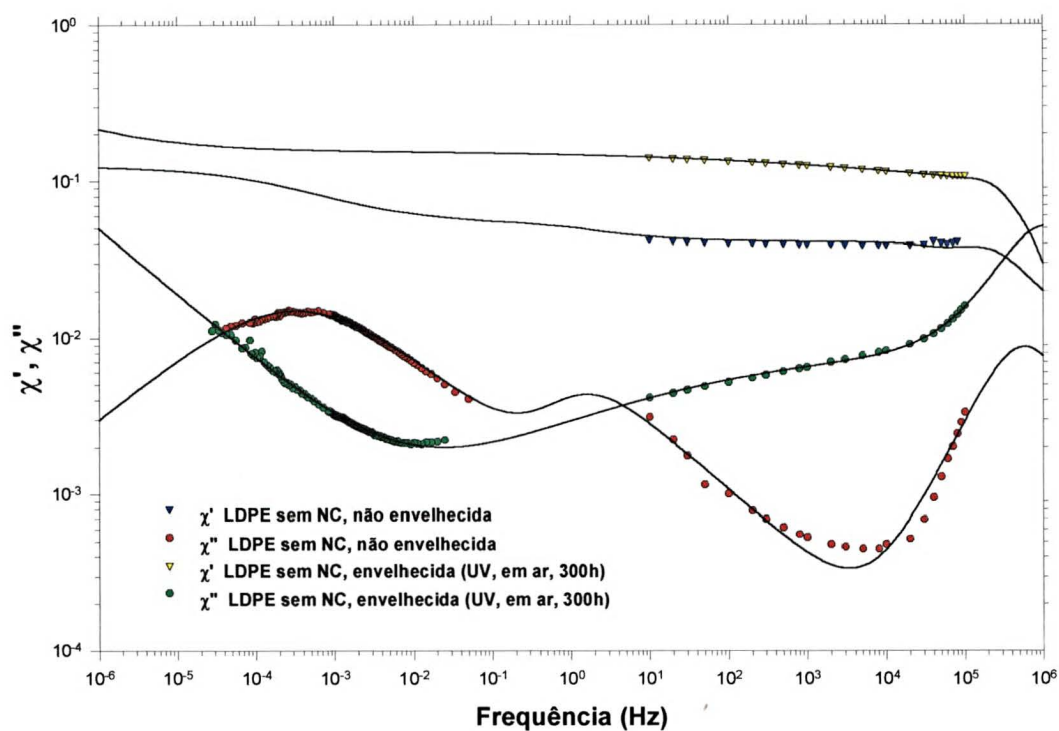


Figura 5.50: Comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE sem NC, não envelhecida e envelhecida (UV, 300h, em ar)

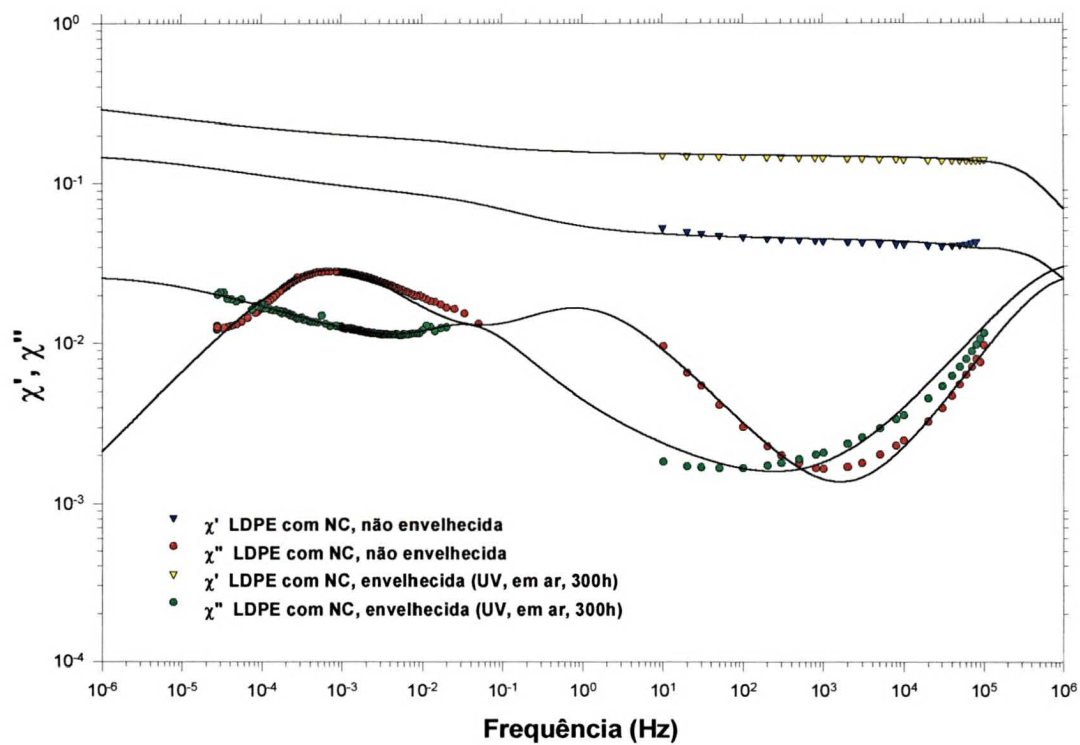


Figura 5.51: Comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE com NC, não envelhecida e envelhecida (UV, 300h, em ar).

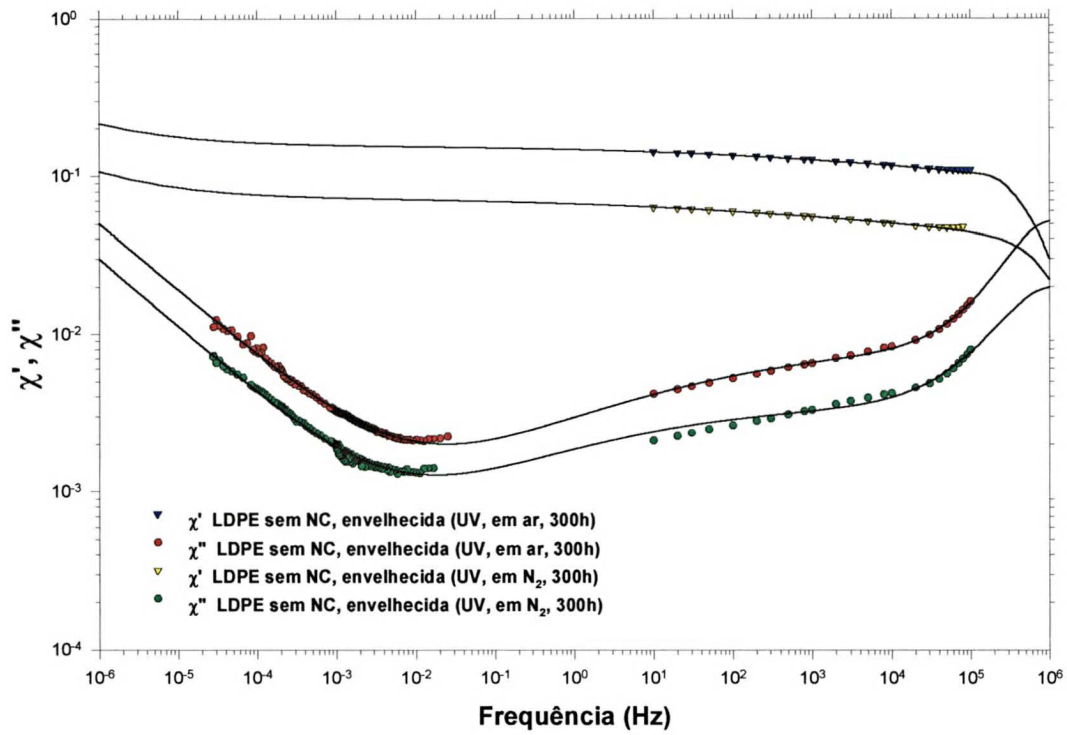


Figura 5.52: Comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE sem NC, envelhecida (UV, 300h, em ar) e envelhecida (UV, 300h, em N_2)

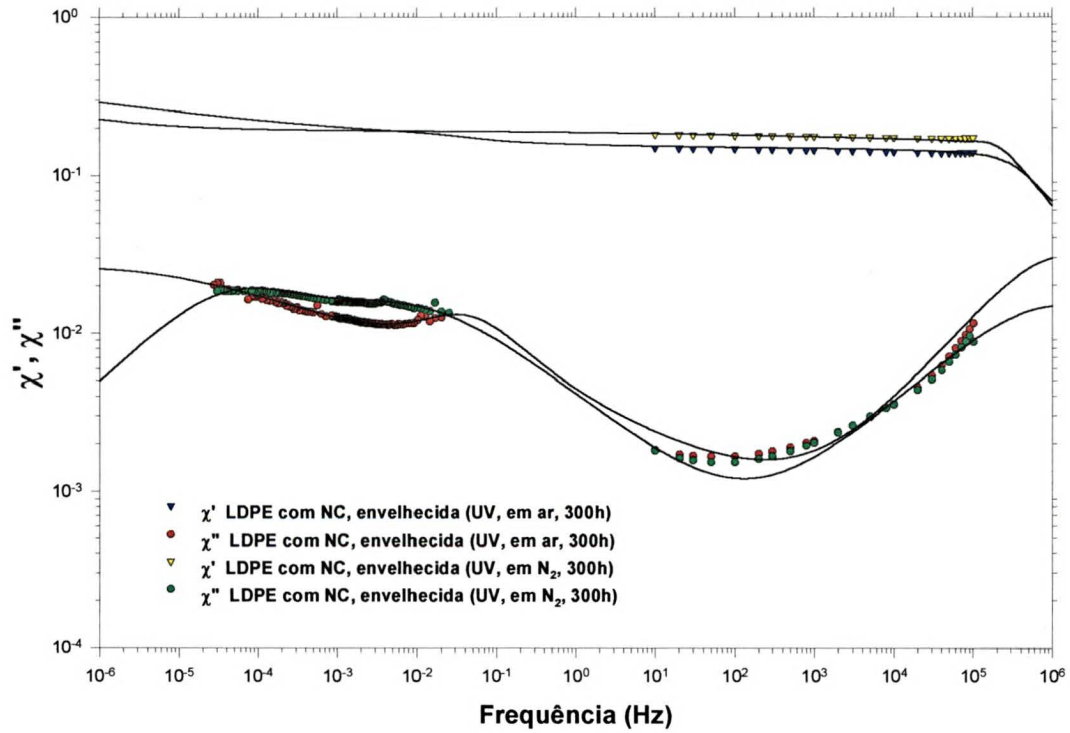


Figura 5.53: Comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE com NC, envelhecida (UV, 300h, em ar) e envelhecida (UV, 300h, em N_2)

Um comportamento diferente pode ser observado na figura 5.51, a qual mostra uma comparação do comportamento dielétrico das amostras com NC, não envelhecidas e envelhecidas (300h, sob UV, em ar). Deve ser observado, inicialmente, que os valores de $\chi'(\omega)$ sofrem um aumento com o envelhecimento. Para os valores de $\chi''(\omega)$, pode ser observado que à medida que o envelhecimento progride, pequenas modificações no pico de AF, um estreitamento do pico de MF e o aparecimento de um processo “flat-loss” na região de BF. As alterações pouco significativas nos valores de $\chi'(\omega)$, assim como no pico da região de AF e o estreitamento do pico de MF, pode ser atribuída à uma menor concentração de produtos oriundos do processo de oxidação. Na figura 5.52 pode ser observada a redução dos valores de $\chi'(\omega)$, $\chi''(\omega)$ das amostras sem NC envelhecidas em N₂ em todo o intervalo de frequência compreendido. Isto confirma que em atmosfera inerte os efeitos do processo de oxidação são inibidos. Na figura 5.53 pode ser observado um comportamento semelhante dos valores de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$, para as amostras com NC envelhecidas tanto em atmosfera inerte c como em ar. Baseado neste fato, sugere-se que a presença de NC nas amostras inibe o processo de liberação de radicais livres.

Em adição, é sugerido que os resultados obtidos com as demais técnicas experimentais utilizadas, vem a corroborar o presente modelo. Devem ser apontados os seguintes argumentos:

- ✓ As medidas de resistividade superficial e volumétrica revelaram, para as amostras sem NC, apresentam uma tendência de aumento da condutividade tanto superficial como volumétrica. quando comparadas com as amostras com NC. Isto sugere que à medida que ocorre o envelhecimento, a tendência na geração de íons (cargas), tanto superficiais como intersticiais nas amostras sem NC é maior do que nas amostras com NC.
- ✓ Através das medidas de perda de massa é observado que a incidência da radiação UV sob as amostras sem NC, ocasionou uma perda considerável de massa do polímero, quando comparada com as amostras com NC. Tal comportamento sugere que quando a radiação UV incide sobre o NC uma parcela será absorvida e, conseqüentemente, uma menor perda de massa pode ser esperada.
- ✓ Pode ser observado através das medidas de FTIR realizadas nas amostras sem NC, a ocorrência e o aumento progressivo com o tempo de envelhecimento, do processo de oxidação sob a forma de ésteres (em 1740cm⁻¹) e cetonas (em 1713.6cm⁻¹), bem como a cisão de cadeias (em 1641.5cm⁻¹) provocada pela radiação UV. Além disso, em atmosfera inerte os efeitos da oxidação são atenuados, como esperado. Para as amostras com NC são

encontradas evidências menos pronunciadas de oxidação, apenas na forma de ésteres (em 1739.6cm^{-1}). Pode-se verificar nitidamente que o processo oxidação é significativamente menor nas amostras com NC, quando comparadas com as amostras sem NC. Este comportamento sugere que o NC parece inibir a liberação de radicais livres, através da absorção da radiação UV.

- ✓ As medidas de DSC revelam que as amostras com NC, quando comparadas com as sem NC, apresentam uma estabilidade térmica maior, demonstrada por uma temperatura de liberação de calor bem definida.
- ✓ Com a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar os danos gerados pela radiação UV, maiores para as amostras sem NC, quando comparadas com as com NC. Além disso foi mostrado que as amostras envelhecidas em atmosfera inerte apresentaram uma menor degradação superficial, quando comparadas com o envelhecimento em ar.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

- ✓ Os resultados experimentais sobre o comportamento dielétrico das amostras planas de LDPE com e sem NC, revelam de forma nítida a evolução do processo gradual de envelhecimento sob radiação UV. Para as amostras com NC, o comportamento dielétrico observado à medida que envelhecem, mostra baixas perdas dielétricas, tendendo a assumir um comportamento quase independente da frequência na região de BF. Por outro lado, para as amostras desprovidas de NC, a ocorrência de altas perdas dielétricas na região de BF torna-se evidente à medida que envelhecem. O comportamento característico de sistemas de alta perda dielétrica observado, indica que as amostras sem NC estão vulneráveis à radiação UV. Quando comparadas com as amostras preenchidas com NC, pode ser claramente observado que o NC funciona eficientemente no sentido de retardar o processo de envelhecimento dielétrico.
- ✓ Pode ser argumentado que a principal observação a ser feita concernente à espectroscopia dielétrica, é que ocorre uma transformação do comportamento dielétrico, o qual evolui de um caráter inicial dipolar para um caráter de carga espacial. Esta transformação pode ser atribuída ao estabelecimento de um processo competitivo envolvendo a processo de oxidação e formação de reticulação, a partir de um processo inicial de quebra de cadeias.
- ✓ As medidas realizadas de resistividade superficial e volumétrica, mostram que as amostras desprovidas de NC parecem estar sujeitas à uma maior liberação de cargas superficiais e de cargas intersticiais, quando comparadas com as amostras preenchidas com NC. Este comportamento pode estar associado com a absorção da radiação UV pelo NC na superfície reduzindo desta forma a interação com o interior da amostra e a conseqüente produção de íons tanto superficiais como intersticiais.
- ✓ As medidas de massa das amostras sem NC mostram perda significativa de material polimérico, quando comparadas com as amostras com NC. Este comportamento sugere que devido a interação da radiação UV com a superfície da amostra com NC a perda de massa seja menor devido a absorção da radiação UV pelo NC da superfície.

- ✓ Através das medidas de FTIR é observada a presença de radicais livre produzidos pelo processo foto-oxidativo. Nas amostras com NC é notada a ocorrência de ésteres e, conseqüentemente, pode ser confirmada a oxidação. Entretanto, nas amostras sem NC, as medidas de FTIR mostraram a presença de ésteres, cetonas e ainda a quebra de cadeias, que aparecem gradualmente à medida que as amostras sofrem envelhecimento. É importante ressaltar o comportamento das amostras que foram envelhecidas em atmosfera inerte apresentam inibição do processo oxidativo (mais pronunciado nas amostras sem NC)
- ✓ Na análise termogravimétrica, obteve-se os valores quantitativos em torno de 3.2% de teor de negro de carbono nas amostras com NC. Por outro lado, obteve-se aproximadamente 0.3% de carga inorgânica existentes nas amostras sem NC.
- ✓ A técnica de DSC revelou que as amostras sem NC demonstram pouca estabilidade térmica. Além disso o comportamento da quantidade de fluxo de calor exigido para a fusão destas amostras parece mostrar uma tendência de aumento à medida que envelhecem. Por outro lado, as amostras preenchidas com NC, a temperatura em que ocorre liberação de fluxo de calor é bem definida e mais elevada, o que demonstra uma estabilidade térmica maior.
- ✓ Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiu-se exibir imagens da superfície das amostras mostrando a evolução do processo de degradação superficial. As imagens feitas nas amostras com e sem NC, envelhecidas sob radiação UV no ar, revelaram os danos causados pela radiação UV, maiores para as amostras sem NC, quando comparadas com as amostras com NC. Por outro lado, as amostras sujeitas ao envelhecimento em atmosfera inerte de N₂ sofreram danos menores, quando comparadas com o envelhecimento em ar. Este fato mostra que a participação do negro de carbono é responsável pela inibição dos processos de degradação.

6.2 Trabalhos Futuros

- ❑ Estender os estudos aqui realizados para outros tipos de polietileno, tais como HDPE e XLPE, assim como para outros tipos de materiais poliméricos utilizados como isolantes elétricos.
- ❑ Estudo de envelhecimento sob radiação UV em polietileno com e sem NC, e também outros aditivos para proteção contra a radiação UV, complementando com outros fatores importantes de “stress”, tais como: temperatura, umidade, campo elétrico, em diferentes ambientes.
- ❑ Desenvolvimento de novas técnicas de medida de susceptibilidade no intervalo de frequência entre 10^{-2} Hz a 10Hz, incluindo medidas de corrente de descarga em tempos inferiores a 10^{-2} s, em polímeros com baixas perdas, no sentido de complementar os dados dielétricos existentes. Além disso, utilizar a forma completa da função susceptibilidade de Dissado-Hill, para o ajuste dos dados experimentais.
- ❑ Estudo das possíveis alterações do grau de cristalinidade utilizando diversas técnicas de medida, tais como: difração de raios-X e DSC e do grau de reticulação residual, para serem realizadas nas amostras de polietileno com e sem NC envelhecido sob radiação UV.
- ❑ Medidas de corrente termo estimulada (TSC), térmica transiente (TTC) e foto-estimuladas, no polietileno com e sem NC envelhecido sob radiação UV, a fim de determinar a possível presença de cargas espaciais em armadilhas (“traps”) no polietileno com e sem NC.
- ❑ Estudo da distribuição de cargas espaciais no polietileno com e sem NC envolvendo as técnicas: Pulso Eletroacústico (PEA) e Método do Laser Induzido Modulado (LIMM).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MUSSCHENBROEK, P. VAN **Introductio ad Philosophiam Naturalem**, Leiden, Luchtmans, 1762.
- [2] FARADAY, M. Phil. Trans., v. 128 (1837/38) p. 1, 79,265.
- [3] MAXWELL, J. C. **A Treatise on Electricity and Magnetism**, 3 ed., New York, Dover, 1891.
- [4] MOSSOTTI, O. F **Discussione Analitica Sull Influenza Dell'Azione di un Inezzo Dielettrico la Sulla Distribuzione Dell'Eletticità Alla Superficie di Piu Corpi Elettrici Disseminati in Esso**, Men. Mat. Fis. Soc. Italiana Sci. Moderna, 24, p. 49, 1850.
- [5] CLAUSIUS, R. **Die Mechanische Wärmetheorie**, v.II, Braunschweig, 1879.
- [6] LORENTZ, L. Ann. Phys. Chem., 23 (1897) p. 193.
- [7] DEBYE, P. **Polar Molecules**, New York, Dover, 1945.
- [8] ONSAGER, I. **Electric Moments of Molecules in Liquids**, J. Am. Chem. Soc., 58, p. 1486-1493, 1936.
- [9] COLE, K. S. e COLE, R. H. **Dispersion and Absorption in Dielectrics – I. Alternating Current Characteristics**, J. Chem. Phys., 9, p. 341-351, 1941.
- [10] DAVIDSON, D.W. e COLE, R. H. **Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol and n-Propanol**, J. Chem. Phys., 19(12), p. 1484-1490, 1951.
- [11] HAVRILIAK, S. e NEGAMI, S. **A complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems**, J. Polym. Sci.: Part C, 14, p. 99-117, 1966.
- [12] JONSHER, A. K. **A New Model of Dielectric Loss in Polymers**, Colloid & Polymer Sci., 253, p. 231-250, 1975.
- [13] DISSADO, L. A. **Dielectric Relaxation and the Structure of Condensed Mater**, Physica Scripta, T1, p. 110-114, 1982.
- [14] RABEK, J. F. **Photodegradation of Polymers**, Stockholm, Springer, 1996.
- [15] OSWALD, Tim e A. MENGES Georg. **Materials Science of Polymers for Engineers**, New York, Hanser, 1996.
- [16] PROVIDER, T.; URBAN, M.W. e BARTH, H.G. **Hyphenated Techniques in Polymer Characterisation Termal-Spectroscopic and Other Methods**, Chicago, American Chemical Society, 1994.

- [17] MATHOT, V.B.F. **Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers**, Munich, Hanser/Gardner Publications Inc., 1994.
- [18] FRIED, R. Joel. **Polymer Science and Technology**, Ohio, Prentice Hall, 1995.
- [19] YOUNG, R. J. e LOVELL, P.A. **Introduction to Polymers**, 2. ed., London, Chapman & Hall, 1994.
- [20] HALL, Christopher. **Polymer Materials**, 2. ed. London , Macmillan Education, 1989.
- [21] FELDMAN, D. e BARBALATA, A. **Synthetic Polymers**, London, Chapman & Hall, 1996.
- [22] CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering an Introduction**, 4. ed., Salt Lake City, John Wiley & Sons, 1996.
- [23] HUNT, B. J. e JAMES, M. I. **Polymer Characterisation**, Glasgow, Chapman & Hall, 1993.
- [24] DAS-GUPTA D. K. **Polyethylene: Structure, Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behaviour**, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 10, N°3, p. 5-15, 1994.
- [25] BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of Polymer Science**, New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [26] LACOSTE, J. e CARLSSON, D. J. **Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of Linear Low Density Polyethylene: A Quantitative Comparison of Oxidation Products**, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 30, p. 430-500, 1992.
- [27] BARLOW, A. **The Chemistry of Polyethylene Insulation**, IEEE Electrical Insulation Magazine, v. 7, p. 8-19, 1991.
- [28] CANTÃO, A. M. Comunicação Privada.
- [29] FROHLICH, H. **Theory of Dielectrics – Dielectrics Constant and Dielectric Loss**, Oxford, Oxford University Press, 2. ed., 1958.
- [30] JONSHER, A. K. **Dielectric Relaxation in Solids**, London, Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [31] GROSS, B. **Electret Research – Stages in Its Development**, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-21(3), p. 249-269, 1986.
- [32] HAVRILIAK, S. e NEGAMI, S. **A complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers**, Polymer, 8, p. 161-210, 1967.
- [33] KIRKWOOD, J. G. **The Dielectric Polarisation of Polar Liquids**, J. Am. Chem. Soc., 63, p. 385, 1941.

- [34] WILLIAMS, G. e WATTS, D. C. **Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising From a Single Empirical Decay Function**, Trans. Faraday Soc., 66, p. 80-85, 1970.
- [35] JONSHER, A. K. **The Universal Dielectric Response and its Physical Significance**, IEEE Trans. on Elect. Insul., 3, vol. 27, p. 407-423, 1992.
- [36] SCARPA, P. C. N. **Polarisation and Dielectric Behaviour of AC Aged Polyethylene**, Bangor UK, 1995, Tese, PhD, School of Electronic Engineering and Computer Systems.
- [37] DISSADO, L. A. **The Formation of Clusters Vibrations in Imperfectly Structured Materials**, Chem. Phys., 91, p. 183-199, 1984.
- [38] DISSADO, L. A. e HILL, R. M. **A Cluster Approach to the Structure of Imperfect Materials and Their Relaxation Spectroscopy**, Proc. Roy. Soc. London, 390, p. 131-180, 1983.
- [39] DISSADO, L. A. e HILL, R. M. **Anomalous Low-Frequency Dispersion**, J. Chem Soc. Faraday Trans. 2, 80, p. 291-319, 1984.
- [40] WERON, K. **How to Obtain the Universal Response Law in the Jonher Screened Hopping Model for Dielectric Relaxation**, J. Phys. Condenser Matter 3, p. 221-223, 1991.
- [41] WERON, K. **A Probabilistic Mechanism Hidden Behind the Universal Power Law for Dielectric Relaxation: General Relaxation Equation**, J. Phys. Condenser Matter 3, 9151-9162, 1991.
- [42] WERON, K. **Two Forms of Self-similarly as a Fundamental Feature of the Power Law Dielectric Response**, J. Phys. A: Math. Gen. 26, p. 395-410, 1993.
- [43] WERON, K. e JURLEWICZ, A. **A Relationship Between Asymmetric Lévy-Stable Distributions and the Dielectric Susceptibility**, J. of Statistical Physics, vol. 73, nº. 1 e 2, 1993.
- [44] DAS-GUPTA, D. K. e SCARPA, P. C. N. **Modelling of Dielectric Relaxation Spectra of Polymers in the Condensed Phase**, submetido ao IEEE Electrical Insulation Magazine, 1998.
- [45] VON SCHWEIDLER, **Studien Über die Anomalien in Verhalten der Dielektrika**, Ann. D. Phys., 24, p. 711-770, 1907.
- [46] BOTTCHEER, C.F.J. e BORDEWIJK, P. **Theory of Electric Polarisation**, Amsterdam, Elsevier, 2 ed., vols. 1 e 2, 1978.
- [47] DAS-GUPTA, D. K. **On the Nature of Absortion Currents in Polyethylene Terephthalate**, J. Phys. D: Appl. Phys., 9, p. 829-840, 1976.
- [48] DAS-GUPTA, D. K. e JOYNER, K. **A Study of Absortions Currents in Polypropylene**, J. Phys. D: Appl. Phys., 9, p. 2041-2048, 1976.

- [49] DAS-GUPTA, D. K. e BROCKLEY, R. S. **A Study of Absortions Currents in Polyethylene**, J. Phys. D: Appl. Phys., 11, p. 955-962, 1978.
- [50] HAMON, B. V. **An Approximate Method for Deducing Dielectric Loss Factor from Direct-Current Measurements**, Proc. IEEE (London), 99(IV), p. 151-155, 1952.
- [51] MC CRUM, N. G. ; READ, B. E. e WILLIAMS, G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**, New York, Dover, 1967.
- [52] GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; RONIG JR, A.D.; FIORI, C. e LIFSHIN E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, New York, Plenum Press, 1992.
- [53] SIBILIA, J. P. **Materials Characterisation and Chemical Analysis**, New York, VCH Publishers, Inc., 1988.
- [54] COLIE, C.H.; HASTED, J.B. e RITSON, R.M. **The Dielectric Properties of Water and Heavy Water**, London, Proc. Phys. Soc. London, 60(2), p. 145-160, 1948.
- [55] VON HIPPEL **The Dielectric Relaxation Spectra of Water, Ice, and, Aqueous Solutions, and Their Interpretation – 1. Critical Survey of the Status-Quo for Water**, London, IEEE Trans. Elect. Insul., 23(5), p. 801-816, 1988.
- [56] STEENNIS, E.F. e KREUGER, F.H. **Water Treeing in Polyethylene Cables**, London, IEEE Trans. Elect. Ins., 25(5), p.989-1028, 1990.
- [57] PETHIG, R. **Protein-water Interactions Determined by Dielectric Methods**, Ann. Ver. Phys. Chem., v. 43, p. 117-205, 1992.
- [58] ALLEN, N.S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; CHILDS, A.;LIAUW,C.M.;CATALINA, F. PEINADO,C.;MILIHAN, A. AND ALDCROFT, D. **Ageing and Stabilisation of Filled Polymers: an Overview**, London, Polym. Degradation and Stability, 61 (1998) p. 183-199, 1998.
- [59] BULINSKI, A.T.; CRINE, J.P.; NOIRHOMME B.; DENSLEY, R. J. AND BANJI, S. **Polymer Oxidation and Water Treeing**, London, IEEE Trans. Dielect. and Elect. Insul., v.5, 4, 558-570, 1998.